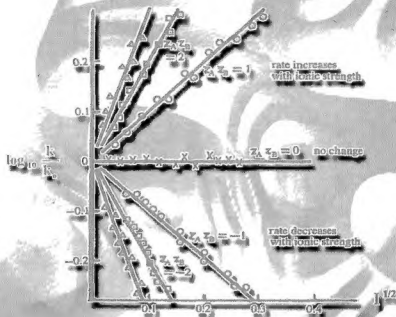


أسس الكيمياء الحركية



أستاذ دكتور

محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم - جامعة الأزهر

دار طبية



للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية

2006

أسس الكيمياء الحركية
أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل

أسس الكيمياء الحركية

أ.د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم

جامعة الأزهر

2006



دار طيبة

للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية

رقم الإيداع 2006/8219
الترقيم دولي 0-36-6102-977

أسس الكيمياء الحركية
تأليف: أ.د محمد مجدى واصل

© حقوق النشر والتوزيع محفوظة لدار طبية للنشر والتوزيع والتجهيزات العلمية – 2006
23 شارع الفريق محمد ابراهيم - متفرع من مكرم عبيد - مدينة نصر القاهرة ج.م.ع
تليفون : 2725376-2725312 - 6706912 (02)
فاكس : 6706912 (02)

لا يجوز نشر أى جزء من الكتاب أو إعادة طبعه أو اختصاره بقصد
الطباعة أو اختزان مادته العلمية أو نقله بأى طريقة سواء كانت
الكثرونية أو ميكانيكية أو بالتصوير أو خلاف ذلك دون موافقة كتابية من
الناشر مقدماً .

الإهداء

إلى روح أبي وأمي.....

إلى زوجتي وأولادي

إلى أحفادي: نور الدين ومحمد وجنى

إلى كل الباحثين والدارسين

في مصر والعالم العربي

أ . د محمد مجدي عبد الله واصل

بسم الله الرحمن الرحيم

"ربنا لا تؤاخذنا إن نسينا أو أخطانا"

صدق الله العظيم

اللهم ذكرني ما نسيت

وعلمني ما جهلت

وانفعني بما علمتني

يا رب

عن (أبي هريرة) رضي الله عنه أن (أبا بكر
الصديق) رضي الله عنه قال : " يا (رسول الله)
مُرني بكلمات أقولهن إذا أصبحت وإذا أمسيت .
قال (رسول الله) طي الله عليه وسلم :

قل اللهم فاطر السموات والأرض
عالم الغيب والشهادة
رب كل شيء وليك
أشهد أن لا اله إلا أنت
أسئلك من شر نفسي
وشر الشيطان وشركه

المقدمة

تعرف الحركة الكيميائية بأنها دراسة سرعة سير التفاعلات الكيميائية وعلاقة هذه السرعة بعدة عوامل منها تراكيز المواد المتفاعلة، ودرجة الحرارة، وتأثير المواد الحفازة وغيرها .

ودراسة هذه المسائل مهمة جدًا من الناحيتين العملية والنظرية . حيث تجري التفاعلات المختلفة بسرعات متباينة جدًا . فالبعض منها، كتفاعلات المواد المتفجرة مثلاً ينتهي خلال إجراء من عشرة آلاف من الثانية، والبعض الآخر يستمر دقائق أو ساعات أو أيام .

وهذاك عمليات تجري في القشرة الأرضية وتستمر عشرات ومئات بل وآلاف السنين، وبالإضافة لذلك، فإن هذا الاختلاف الكبير لا يسري على سرعات التفاعلات المختلفة فحسب، بل أن سرعته أي تفاعل قد تتغير تغيراً قوياً تبعاً للظروف التي يحدث فيها هذا التفاعل .

وعندما يستخدم أي تفاعل في المجال العملي فإن سرعة تلعب عندئذ دوراً كبيراً جدًا . وهكذا نرى أن إنتاجية الجهاز، وبالتالي كمية النتائج بالمصنع . تتعلق بسرعة التفاعل المستخدم في العملية الصناعية . فسرعة تجمد الأسمنت تحدد مواعيد إتمام البناء وهكذا . ولهذا فإنه من المهم جدًا أن نعرف سرعة سير هذا التفاعل أو ذاك في الظروف المعينة، وكيف يجب تغيير هذه الظروف كي يجري التفاعل بالسرعة المطلوبة .

وتتلخص الأهمية النظرية لمواضيع الحركة الكيميائية في أن دراستها تساعد على توضيح العديد من الأمور الهامة في العمليات الكيميائية ، وعلى فهم أعمق لآلية التأثير المتبادل بين المواد

وبالنظر إلى المكتبة العربية العلمية . نجد أنها تعاني من نقص شديد في هذا المجال الهام . لذلك حاولت بهذا الجهد المتواضع أن أعالج هذا النقص بهذا الكتاب ((أسس الكيمياء الحركية)) التي تحتوي على إحدى عشر باباً وهي بما يلي :

" مقدمة الحركة الكيميائية - قياس سرع التفاعلات - تعيين رتبة تفاعل - التفاعلات المعقدة - ميكانيكية التفاعل - التفاعلات المتسلسلة - تأثير درجة الحرارة في سرع التفاعلات - نظريات سرع التفاعلات - حركية التفاعلات الانزيمية - حركية التفاعلات الحفزية والأيونية - أمثلة وأسئلة عامة "

ويفيد هذا الكتاب طلاب الكيمياء عموماً وبصفة خاصة الذين يهتمون بالجوانب الصناعية والحيوية في الكيمياء سواء الدارسين بالكلية أو الباحثين في الدراسات العليا . وكذلك العاملين في مجال الصناعات الكيميائية وأيضاً المنتجات الزراعية والباحثين في أغلب معامل البحوث بالمؤسسات العلمية والصناعية .

وإذا أقدم هذا الجهد المتواضع إلى المكتبة العربية . أمل أن يكون فقد وفقت في تقديم مرجع في الحركة الكيميائية يثري المعرفة ويكون لبنه من لبنات ترسيخ استخدام اللغة العربية في جميع المعارف والعلوم والله ولي التوفيق .

أ.د. محمد مجدي عبد الله واصل

الباب الأول

مقدمة الحركة الكيميائية

الباب الأول

مقدمة الحركة الكيميائية

Introduction to Chemical Kinetics

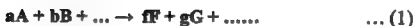
يتناول علم الحركة الكيميائية دراسة سرع وميكانيكيات التفاعلات الكيميائية. وتطبيقات هذا المجال هي كثيرة. ففي التحضيرات الصناعية للمركبات تكون لسرع التفاعلات أهمية متلما هو الحال لثوابت الاتزان . والمعروف إن ثابت الاتزان الترموديناميكي يوضح لنا أقصى كمية من NH_3 يمكن الحصول عليها عند درجة حرارة معلومة T من النتروجين والهيدروجين .

ولكن إذا كانت سرعة التفاعل بين N_2 , H_2 بطيئة جدًا فإن الشروع بهذا التفاعل سيكون بالتأكد عمل غير اقتصادي. وأيضًا نرى في تفاعلات التحضير العضوي، حدوث العديد من التفاعلات المتنافسة وأن السرع النسبية لهذه التفاعلات عادة تؤثر في كمية كل ناتج. أما ما يحدث للمواد الملوثة التي تتطلق إلى الفضاء الخارجي. يمكن معرفته من التحليل الحركي لتفاعلات المحيط الخارجي .

وإضافة إلى ذلك يعد الحديد من المعادن والمواد البلاستيكية للتكنولوجيا الحديثة غير مستقرة ولكن للدراسة بينت لنا أن سرعة هذه الأكسدة تكون بطيئة عند درجة حرارة الغرفة ويسمى التفاعل الكيميائي الذي يحدث في طور واحد بالتفاعل المتجانس **Homogeneous Reaction** وهو يشمل التفاعلات في طور الغاز أو في طور السائل .

إما إذا كان التفاعل الكيميائي يتضمن مواد موجودة في طورين (أو أكثر) مختلفين فيسمى بالتفاعل للامتجانس **Heterogeneous Reaction** كالتفاعلات التي تحدث بين المواد الغازية والصلبة أو المواد السائلة والصلبة .

ولنأخذ التفاعل المتجانس التالي :



حيث A و B و ... و f و g و هي المعاملات أي هي عدد المولات لكل مادة متفاعلة وناتجة في المعادلة الكيميائية المتوازنة .

وبالنسبة للمادة A تتناسب سرعة اختفائها $\left(\frac{dn_A}{dt}\right)$ مع معاملتها a وكذلك الحال للمادة B تكون $\left(\frac{dn_B}{dt}\right)$ في تناسب مع b أي أن :

$$\frac{dn_A / dt}{dn_B / dt} = \frac{a}{b}$$

$$\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{a}{b} \frac{dn_B}{dt} \quad \text{أو} :$$

ولو فرضنا أن سرعة التفاعل J للتفاعل الموضح في المعادلة (1) تعرف كما يلي :

$$J \equiv - \frac{1}{a} \frac{dn_B}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \dots = \frac{1}{f} \frac{dn_F}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dn_G}{dt} \quad \dots (2)$$

إن وجود الإشارة السالبة في بعض الحدود أعلاه يشير إلى التناقص في كميات المواد المتفاعلة مع الزمن .

أما سرعة التفاعل بوحدة الحجم فنرمز لها بـ r ويمكن أن نعطي لهذا التفاعل بالمعادلة التالية :

$$r \equiv \frac{J}{V} = \frac{1}{V} \left(-\frac{1}{a} \right) \frac{dn_A}{dt} \quad \dots (3)$$

وعند حجم ثابت V تصبح هذه المعادلة بالصيغة التالية :

$$r = - \frac{1}{a} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_A}{V} \right) = - \frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \quad \dots (4)$$

حيث أن $C_A \equiv [A]$ هو تركيز المادة A .

وهكذا يكون لدينا مصطلحان: سرعة تفاعل J، وسرعة تفاعل بوحدة الحجم r وجرت العادة من قبل الكيميائيين على إعطاء r، $\frac{d[A]}{dt}$ التعبير سرعة التفاعل هذه التسمية الأخيرة في الحقيقة لم يوافق عليها المجمع الدولي للعلوم البحتة والتطبيقية والوحدات الشائعة لـ r هي $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$. وكمثال لنظام ثابت الحجم يحدث فيه التفاعل التالي :



؛ تكون r :

$$r = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

وقد توجد للعديد من التفاعلات أن تمتلك الصيغة العامة التالية :

$$r = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta \dots [\text{L}]^\lambda \quad \dots (5)$$

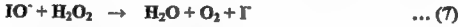
حيث α, β, λ هي أعداد صحيحة أو أجزاءها وان k هو ثابت التناسب ويسمى معدل ثابت السرعة Rate Constant (أو للاختصار ثابت السرعة ويقال لهذا التفاعل أنه يمتلك رتبة α نسبة إلى المادة A ورتبة β نسبة إلى المادة B والخ وإن المجموع $n (\alpha + \beta + \dots + \lambda = n)$ تمثل الرتبة الكلية Overall Order (أو باختصار تسمى الرتبة) للتفاعل .

وبما أن r وحدات تركيز مقسوماً على الزمن أي : $(\text{Concentration}) (\text{Time})^{-1}$ فإن لـ k في معادلة (5) وحدات : $(\text{Time})^{-1} (\text{Concentration})^{1-n}$ حيث n هي رتبة التفاعل. وبصورة شائعة تكتب وحدات k بالشكل $\text{s}^{-1} (\text{mol} / \text{dm}^3)^{n-1}$ وفي حالة $n=1$ (الرتبة الأولى) فإن وحدات ثابت السرعة هي s^{-1} (ثانية)⁻¹ ولا تعتمد على الوحدات للمعبرة عن التركيز .

والمعادلة (1) تصلينا عدد المولات لكل مادة متفاعلة ونتيجة في التفاعل المذكور ولكنها لا تبين لنا طريقة حدوث التفاعل أي لا تعرض لنا ميكانيكية التفاعل ولنأخذ تفكك بيروكسيد الهيدروجين بوجود عامل مساعد (I) مثلاً لنا :



ويعتقد أن هذا التفاعل يحدث علي خطوتين :

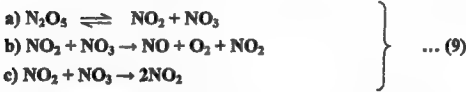


فالتفاعل (6) لا يحتوي على المادة الوسيطة IO^- أو العامل المساعد I^-

الذي يستهلك في الخطوة الأولى في معادلة (7) ويحرر في الخطوة الثانية منها. ومثالاً آخر لداخذ تفكك N_2O_5 الغازي :



وقد أعطيت الميكانيكية للمتحدة الخطوات لحدوث هذا التفاعل وكما يلي :



ويتضح من هذه الميكانيكية ظهور مركبين وسطين هما NO , BO_3 أما للنتاج النهائي للتفكك (معادلة (8)) فلا يحوي هذين المركبين. وللميكانيكية التي تعطي لأي تفاعل عدد جمع خطواتها يجب أن تعطي التفاعل النهائي الملحوظ. وعلى هذا الأساس للرى كيف يتحقق هذا مع المثال المذكور أعلاه :

أولاً: المركب الوسيطى NO : ينتج من الخطوة (b) ويتم استهلاكه في الخطوة (c) لذا نتوقع حدوث خطوة (c) مرة واحدة لكل مرة تحدث فيها خطوة (b) .

ثانياً: المركب الوسيطى NO_3 : يستهلك هذا المركب في الخطوتين (b) . (c) أي يتم استهلاك اثنين من NO_3 في الخطوتين (b) , (c) أما الخطوة (a) فتنتج مركب NO_3 واحد. لذلك نتوقع حدوث الخطوة (a) نحو الأمام مرتين (لإنتاج اثنين من NO_3) مقابل حدوث خطوتي (b) , (c) مرة لكل منهما.

وهكذا فعند إضافة نتيجة حدوث الخطوة (a) مرتين إلى الخطوة (b) والخطوة



ونرى أن كل خطوة في ميكانيكية التفاعل تسمى بالتفاعل الأولي

(أو الأساسي) Elementary Reaction (أو التفاعل البسيط

Simple Reaction) التي تتكون من خطوة أولية واحدة. أما التفاعل المعقد

Complex Reaction فهو يتضمن خطوتين أوليتين أو أكثر .

وعلى هذا الأساس يعتبر تفكك N_2O_5 تفاعلاً معقداً. أما تفاعل إضافة

(ديلز - الدر) أي إضافة الأثيلين إلى البيوتاديين لتكوين الهكسين الحلقي فيعتقد

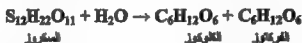
إنه تفاعل بسيط متكون من خطوة واحدة هي :



وهناك ثمة مفهوم مهم هو الرتبة الكاذبة Pseudo Order ولأجل معرفة

هذا المفهوم نأخذ التحلل المائي للمكروز Sucrose مثلاً لنا حيث ينتج الكلوكوز

Glucose والفركتوز Fructose :



وقد وجد أن سرعة التفاعل بوحدة الحجم r كما يلي : $r = k [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$

وعلى أية حال، طالما أن المذيب (H_2O) يشارك في التفاعل فإننا نتوقع r

$$r = k [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]^1 [\text{H}_2\text{O}]^1$$

وبما أن الماء موجود دائماً بكميات فائضة فإننا نتوقع من تركيزه أن يبقى تقريباً

ثابتاً خلال عملية تحلل مائي وعندئذ تكون $[\text{H}_2\text{O}]^1$ ثابتة .

ويظهر قانون السرعة (وهو المعادلة) التي تظهر تراكيز المواد

التي تعتمد على سرعة التفاعل عند درجة حرارة ثابتة (بالصيغة التالية :

$$r = k [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$$

حيث أن : $k = k [H_2O]^l$

هذا التفاعل يعرف بتفاعل الرتبة الأولى الكاذبة. وليس سهلاً تعيين مقدار l ولكن النتائج الحركية تشير إلى أن $6 \approx l$. والرتبة الكاذبة تحدث في التفاعلات المحفزة. فالعامل المحفز يؤثر في سرعة التفاعل من دون أن يستهلكه هو خلال التفاعل .

كما أن التحلل المائي للسكروز هو تحلل مائي محفز حامضيًا. فخلال عملية التحلل يبقى تركيز الحامض H_3O^+ ثابتًا. ولكن وجد أنه عندما يتغير $[H_3O^+]$ من عملية لأخرى فإن سرعة التفاعل تكون من الرتبة الأولى نسبة إلى H_3O^+ وهكذا فإن قانون السرعة الحقيقي لتحلل السكروز المائي هو:

$$r = k'' [C_{12}H_{22}O_{11}] [H_2O]^6 [H_3O^+]$$

والتفاعل يمتلك الرتبة الثامنة. ولكن على أية حال خلال عملية التحلل فإن رتبة التفاعل الظاهرية (أو الكاذبة) هي واحد .

وتتعين قوانين السرعة من قياسات سرع التفاعلات ولا يمكن استنتاجها من معاملات (عدد مولات) معادلات التفاعلات المتوازنة. ونعطي هنا بعض الأمثلة من التفاعلات المتجانسة وقوانين السرعة لها المحصل عليها من القياسات العملية لسرع هذه التفاعلات :



$$r = k [H_2] [I_2]$$



$$r = k [CH_3CHO]^{3/2}$$



$$r = k [H_2O] [\Gamma]$$

الباب الثاني

قياس سرع التفاعلات

الباب الثاني

" قياس سرعة التفاعلات "

(Measurement of Reaction Rates)

إن المتغيرات الرئيسية لمرع التفاعلات هي درجة الحرارة والزمن وتركيز المواد المتفاعلة (أو الناتجة) . وتجري عادة معالجة المتغير الأول بوضع وعاء المواد المتفاعلة في حمام مزود بمنظم بثبت درجة الحرارة أما معالجة الزمن لا تقتصر على استخدامنا لساعة توقيت مضبوطة وإنما أيضًا على قرارنا حول بداية الشروع في التوقيت، حيث إن في الكثير من التفاعلات التي ندرسها يتطلب مزج المواد المتفاعلة ، وهذه العملية لا تتم آنيا .

وإضافة إلى ذلك إذا كان يتطلب إجراء التفاعل عند درجة حرارة معينة ، فهذا يعني إننا نحتاج إلى وقت لإيصال المواد المتفاعلة إلى تلك الدرجة الحرارية صحيح أن هذه النقاط لا تؤثر بدرجة كبيرة في حالة التفاعلات البطيئة ولكنها بالتأكيد ليس كذلك مع التفاعلات السريعة .

أما قياسات المتغير الثالث (التركيز) فهي الأكثر صعوبة. فالتفاعل ليس ساعة توقيت نشاء متى نريد إيقافه من أجل تعيين التركيز عند زمن معين . ومع ذلك فهناك العديد من الطرق التي يمكن إتباعها لتعيين (R) سرعة التفاعل بوحدة الحجم وذلك بمتابعة التغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة كدالة للزمن (أو عند فترات زمنية مختلفة) ومن بين الطرق المستخدمة لهذا الغرض هي :

الطرق الكيميائية :

هذا يتم وضع وعاء التفاعل في حمام مائي عند درجة حرارة ثابتة وعند فترات زمنية معينة نقوم بأخذ عينات من وعاء التفاعل. ونعمل على إبطاء أو توقف التفاعل ومن ثم نحلل المزيج بسرعة باستخدام التقنية الكيميائية المعروفة .

أما كيف نبطئ التفاعل فهناك العديد من الطرق أو الخطوات الممكنة إتباعها من بينها تبريد العينة لدرجات منخفضة أو إزالة العامل المساعد (إذا كان التفاعل محفزاً) أو بالتخفيف العالي لمزيج التفاعل أو بإضافة مادة تتفاعل بسرعة مع أحد المواد المتفاعلة .

الطرق الفيزيائية :

وهي تكون عادة أكثر دقة من الطرق الكيميائية وفيها نقيس خاصية فيزيائية للنظام المتفاعل كدالة مع الزمن . أي بهذه الطريقة يمكننا تتبع التفاعل وهو مستمر من دون الحاجة إلى أخذ جزء منه وإيقاله من أجل تحليله .

إن التفاعل في الطور الغازي يمكن أن يؤدي إلى تغير في الضغط وبهذا لمتابعة هذا التفاعل نقوم بقياس (الخاصية الفيزيائية) الضغط عند فترات زمنية معينة ومثالاً على هذا من التفاعلات هو تفكك N_2O_5 التالي :



حيث يتضح أنه لكل مول واحد من N_2O_5 بعد تفككه نحصل على $\frac{5}{2}$ مول من النواتج وهكذا لضغط النظام يزداد باستمرار التفاعل. وتعتبر هذه الطريقة غير مناسبة لتفاعلات يترك فيها الضغط الكلي ثابتاً من دون تغيير. ولتفاعلات في المحاليل. ويمكن استخدام طرق التحليل

الطيفية في تحليل مزيج التفاعل حتى تلك التي لا يحدث فيها تغير بالضغط
فمثلاً للتفاعل :



ويمكن متابعة التفاعل وذلك بمراقبة شدة امتصاص الضوء المرئي من قبل
البروم مع الزمن ، حيث باستمرار التفاعل أعلاه نتوقع انخفاض في الامتصاص
بتناسب مع سرعة اختفاء غاز البروم .

أما التفاعلات في طور المائل التي تحدث مع تغير ملحوظ في الحجم
فيمكن متابعتها وذلك بإجراء التفاعل داخل جهاز قياس التمدد **Dilatometer**
(وهو عبارة عن وعاء ينتهي بأنبوبة شعرية مدرجة) وفي حالة التفاعلات التي
تتضمن تغير في الفعالية البصرية **Optical Activity** (وهي تأثير للمادة في
دوران مستوى استقطاب الضوء) فيمكن متابعتها بقياس زاوية الدوران البصري
(أو زاوية دوران مستوى الاستقطاب) .

وهذه الطريقة لها أهمية تاريخية لأن تطبيقها على التحلل المائي للسكروز
يعتبر أول تجربة عملية حركية في عام 1850 من قبل ويلمي وذلك باستخدامه
جهاز البولاريمتر **Polarimeter** .

وإذا كان لدينا تفاعل يتضمن تغير في عدد أو طبيعة الأيونات
الموجودة في المحلول فإن مثل هذا النوع من التفاعل يمكن متابعته
بقياس التوصيلية الكهربائية للمحلول حيث إن الأكثر شيوعاً هو أن المواد المتفاعلة
يتم مزجها وحفظها في أوعية مغلقة وهذه الطريقة تعرف بطريقة السكون
(أو الركود) **Static Method** .

في حين هناك طريقة أخرى تعرف بطريقة الجريان **Flow Method**
التي فيها تدخل المواد المتفاعلة إلى وعاء التفاعل (الذي يحفظ عند حرارة ثابتة)
وإن النواتج تتدفق باستمرار خارجاً .

وبعد مرور فترة وجيزة على حدوث التفاعل سنصل إلى حالة ثبات في وعاء التفاعل وستبقى التراكيز عند فتحة الخروج ثابتة مع الزمن. وبذا يمكننا متابعة التفاعل وذلك بإدخال تراكيز مختلفة من المواد المتفاعلة وبالمقابل نقيس التراكيز عند فتحة الخروج .

إن طرق متابعة التفاعلات المذكورة لحد الآن هي محددة لتفاعلات ذات أعمار النصف مساوية على الأقل لبضع ثواني (وعمر النصف هو الزمن اللازم لتفاعل نصف التراكيز البدائي للمواد المشاركة في التفاعل) في حين هناك العديد من التفاعلات الكيمائية المهمة التي تمتلك أعمار أنصاف تتراوح بين 10^0 إلى 10^{-11} ثانية ويمكننا أن نطلق على هذه التفاعلات بالتفاعلات السريعة. وهذه التفاعلات يمكن دراستها بعدة طرق، من بينها طرق الجريان السريع **Rapid = Flow Methods** وطرق التراخي **Relaxation Methods** .

ونجد في نظام الجريان المستمر في طور السائل والمواد المتفاعلة B, A تكفح بسرعة إلى الجزء M حيث تمتزج فيه المواد المتفاعلة (والامتزاج يحدث في فترة 0.5×10^{-3} إلى 10^{-3} ثانية) .

ومن ثم يمر المزيج خلال أنبوبة المراقبة الضيقة. حيث عند النقطة P (على طول هذه الأنبوبة) يمكننا استخدام أحد الطرق الفيزيائية (عادة نقيس امتصاص الضوء عند الطول الموجي الذي يمتص عند إحدى المواد المتفاعلة) لتحديد تركيز إحدى المواد المتفاعلة. فإذا رمزنا لسرعة جريان المزيج خلال أنبوبة المراقبة بالرمز v والمسافة بين جزء المزج M ونقطة المراقبة P نعطيها الرمز x عندئذ نبر عن الزمن t منذ بداية التفاعل بـ $t = \frac{x}{v}$.

ونظراً لكون المزيج عند النقطة P يزود باستمرار بالمواد المتفاعلة للمنتجة حديثاً. فإن التراكيز عند النقطة P سيبقى ثابتاً. وعلى هذا الأساس من

أجل متابعة التفاعل نقوم بتغير مسافة المراقبة x ومعدل الجريان v حيث سنحصل على تراكيز في فترات زمنية عديدة .

وتطبق هذه الطرق على تفاعلات ذات أعمار أنصاف بين 10^1 إلى 10^3 ثانية أما سبب تحددها إلى هذا المدى فقط فهو يرجع إلى الوقت اللازم لامتزاج المواد المتفاعلة وإن مشكلة الامتزاج هذه قد تمكن التغلب عليها من قبل العالم إيجن Eigen وذلك باستخدام طرق للتراخي .

حيث يؤخذ نظام فيه تفاعل متعاكس في حالة اتزان وتؤثر بصورة مفاجئة على أحد المتغيرات التي تعين موقع الاتزان (كالتغير المفاجئ لدرجة الحرارة أو الضغط) وعندئذ باستخدام أجهزة عالية الحساسية أي سريعة الاستجابة يمكننا مراقبة التراخي للنظام .

إن التراخي هو انتقال النظام إلى موقع إيزان جديد بعد أن تمرض لاضطراب مفاجئ ، ويمكن استخدام أجهزة الامتصاص الطيفية لمراقبة التراخي حيث أن التغير في شدة امتصاص مادة متفاعلة أو ناتجة مع الزمن يعطي معلومات عن التغيرات في التركيز في المحلول .

كما إن طرق الجريان السريع والتراخي قد استخدمت لقياس مسرع تفاعلات حامض - قاعدة (Proton - Transfer) وتفاعلات أكسدة - اختزال (Electron - Transfer) وتفاعلات تكوين أيون - معقد (Complex - Ion - Formation) وتفاعلات تكوين زوج أيوني Ion - Pair Formation .

تكامل قوانين المبرع : Integration of Rate Laws :-

وبصورة عامة تعتمد سرعة تفاعل كيميائي على تراكيز

المواد المتفاعلة . وكذلك يمكن أن تعتمد سرعة التفاعل على تركيز أو تراكيز المواد الناتجة من التفاعل أو على مواد قد لا تظهر في المعادلة المتوازنة . والمعادلة التفاضلية التي تعبر عن السرعة كدالة لتركيز أي من المواد (المؤثرة على سرعة التفاعل) تسمى بقانون السرعة **Rate Law** للتفاعل .

وفي الكثير من الحالات يعكس قانون السرعة معاملات التفاعل ولكن ليس ضرورياً أن يكون هذا ممكناً دائماً . حيث يجب تعيين قانون السرعة من قياسات سرع التفاعل وليس استنباطها من معاملات التفاعل فمثلاً وجد أن عملية بلمرة البروبان الحلقي **Cyclo Propane** إلى البروبين **Propene** من تفاعلات المرتبة الأولى وإن قانون السرعة هو :

$$\frac{d[\text{البروبين}]}{dt} = k [\text{البروبان الحلقي}]$$

في حين وجد أن تفكك N_2O_5 الغازي :



$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

ينبع قانون السرعة التالي :

وبذلك فهو تفاعل من المرتبة الأولى أيضاً.

والآن بما أن قوانين المرح هي معادلات تفاضلية تعبر عن سرعة التغير في التراكيز عند أية مرحلة من التفاعل فإن إجراء تكامل لهذه المعادلات سيعطي تعابير للتراكيز الفعلية عند أية فترة زمنية. وقبل أن نستمر في متابعة عرضنا لهذا الموضوع ، نفترض ما يلي :

أولاً: يجري التفاعل عند درجة حرارة ثابتة، حيث عند الحرارة الثابتة يكون **k** (ثابت السرعة **Rate Constant**) ثابتاً .

ثانيًا : يكون الحجم ثابت، وبذا يمكن التعبير عن r (سرعة التفاعل بوحدة

الحجم) بالعلاقة المعطاة في المعادلة التالية .
$$r = \frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt}$$

ثالثًا : يكون التفاعل غير متعاكس (وهذا ممكن في حالة كون مقدار ثابت التوازن عالي جدًا) .

والآن نستمر للتطرق إلى المعادلات التفاضلية والمكاملة للتفاعلات بمختلف رتبها وكما يلي :

تفاعلات الرتبة الأولى : First - Order Reactions :-

نفترض أن التفاعل : $aA \rightarrow \text{Products}$ (نواتج)

هو تفاعل من الرتبة الأولى وله : $r = k[A]$

وبالاستعانة بمعادلتنا (4) ، (5) يمكن كتابة قانون السرعة كالأتي :

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \dots (1)$$

وعند تحديد k_A على أساس $k_A = ak$ سيكون عندنا

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] \quad \dots (2)$$

إن استخدامنا للرمز السفلي A (في k_A) هو من أجل تذكيرنا بأن ثابت السرعة هذا يشير إلى سرعة التغير في تركيز المادة A .

وعند النظر إلى معادلة (2) يتبين أنها تتضمن متغيرين هما : $[A]$ ، t ، والآن نرتب هذه المعادلة بشكل يكون المتغيران مفصولين على جهة المعادلة وكما يلي :

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_A t \quad \dots (3)$$

وإذا رمزنا لتركيز المادة A عند زمن صفر بـ $[A]_0$ وعند زمن t بـ $[A]$ وفي حالة وجود غازات في المواد المتفاعلة من الممكن استخدام ضغط الغاز بدلاً من تركيزه ، وأجرينا تكامل لمعادلة (2) . بين هذه الحدود سنصل إلى :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = - \int_0^t k_A dt$$

ومنها نحصل على :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t \quad \dots(4)$$

أو نكتب بالصيغة التالية :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t} \quad \dots(5)$$

(حيث إنه إذا كان $\ln x = s$ فإن $x = e^s$) .

أما الزمن اللازم لاختزال التركيز البدائي للمادة المتفاعلة قبل

التفاعل إلى نصف قيمته الأصلية يسمى بعمر النصف **Half Life Time**

للتفاعل (ويرمز له $t_{1/2}$) وعلى هذا الأساس، إذا جعلنا $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$ و $t = t_{1/2}$

في معادلة (4) سنحصل على : $\ln \frac{1}{2} = -k_A t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_A} \quad (\text{للتفاعل المرتبة الأولى}) \quad \dots(6)$$

$$(\ln \frac{1}{2} = -\ln 2 = -2.303 \ln 2 = -0.693)$$

مثال (1) :

لقد تم متابعة الضغط الجزئي لغاز أوزوميثان

(**Azomethane** ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$) في فترات زمنية معينة عند درجة

حرارة 600K وكانت النتائج كما هي مدونة أدناه :

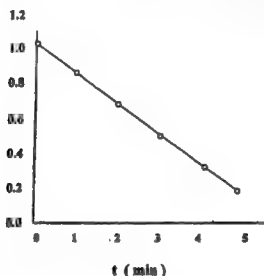
t (s)	0	1000	2000	3000	4000
P ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$) mmHg	8.2×10^{-2}	5.72×10^{-2}	3.99×10^{-2}	2.78×10^{-2}	1.94×10^{-2}

أثبت أن التفاعل $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{N}_2$ هو من الرتبة الأولى

بالنسبة للأوزوميثان . ثم أوجد ثابت السرعة عند هذه الدرجة الحرارية .

الحل :

من هذه النتائج نرمس $\ln (P / P_0)$ مقابل الزمن (حيث $P_0 = 8.2 \times 10^{-2}$)
وكما هو مبين بالشكل التالي :



ومنه يتضح إننا حصلنا على خط مستقيم ليؤكد أن التفاعل من الرتبة الأولى
وإن ميل هذا الخط (في الشكل) يساوي -3.6×10^{-4} ، وبما أن الميل
يساوي $-k_A$ - عندئذ تكون : $k_A = 3.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

مثال (2) :

تم الحصول على للنتائج المدرجة أدناه لتفاعل أيزومرة ألك
P - Toluyl Isocyanide إلى P - Tolunitrile عند درجة حرارة 190°C :

t (min)	9.0	14.0	19.0	25.0
P - Tounitrile (/)	17.5	27.0	35.0	43.0

اثبت أن هذا التفاعل هو من الرتبة الأولى ثم أوجد ثابت السرعة
وعمر النصف للتفاعل .

الحل :

لم يسط مباشرة في هذا المثال تركيز المادة المتفاعلة (P - Toly Iso
Cyanide ولاختصار سنكتبها Iso) وهو يتناسب مع (100 - / Tolunitrile)
أي نكتب :

$$[Iso] = b (100 - / Tolunitrile)$$

حيث b هو ثابت التناسب. وعند أخذ لوغاريتم الطرفين نحصل على :-

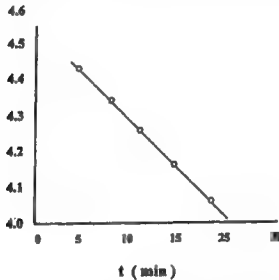
$$\ln [iso] = \ln b + \ln (100 - / Tolunitrile)$$

$$\ln [iso] - \ln b = \ln (100 - / Tolunitrile) \quad \text{أو :}$$

والآن نرتب النتائج السابقة بدلالة تراكيز المادة المتفاعلة وكما يلي :

t (min)	0.0	9.0	14.0	19.0	25.0
(100 - / Tolunitrile)	100	82.5	73.0	65.0	57.0
ln [Iso] - ln b	4.61	4.41	4.29	4.17	4.04

نرسم بياني بين (ln [Iso] - ln b) مقابل t وكما يلي :



وواضح أن للتفاعل هو من الرتبة الأولى لأننا حصلنا على خط مستقيم.

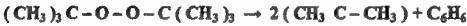
ومن هذا الشكل يظهر الميل مساوياً إلى 2.28×10^{-2} - وعندئذ فإن k متساوي

$2.28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ أما $t_{1/2}$ للتفاعل فهي :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_{\text{app}}} = \frac{0.693}{2.28 \times 10^{-3}} = 30.4 \text{ min}$$

مثال (3) :

التفاعل التالي يحدث في الحالة الغازية :



ومن النتائج المدونة أدناه ، أثبت أن التفاعل هو من الرتبة الأولى ثم لوجد ثابت السرعة له .

t (min)	0	2	6	10	18	26	34	46
P_{tot} (atm) (الضغط الكلي)	0.2362	0.2362	0.2466	0.2613	0.277	0.3051	0.3569	0.3609

الحل :

إن التفاعل المذكور أعلاه يمكن كتابته بالصيغة التالية للتبسيط : $A \rightarrow 2B + C$
لنرمز $P_0(A)$, $P_0(B)$, $P_0(C)$ للضغوط البدئية للمواد A , B , C ،
على التوالي وبعد مرور زمن t سيتفاعل P_x من المادة A ليعطي $2P_x$ من
المادة B و P_x من المادة C. وعليه سيكون الضغط الكلي P_{tot} كما يلي :

$$P_{\text{tot}} = (P_0(A) - P_x) + (2P_x) + (P_x) = P_0(A) + 2P_x$$

$$P_x = \frac{P_{\text{tot}} - P_0(A)}{2} \quad \text{أو أن :}$$

وهكذا إذا كان معلوماً كل من الضغط البدئي والضغط بعد مرور
زمن t فإننا نستطيع إيجاد الضغط المتبقي من A (أي $P(A)$) هو الضغط
المتبقي (وهنا سيكون :

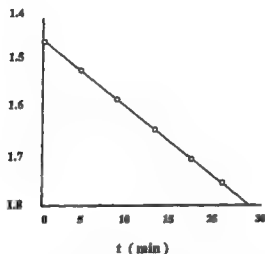
$$P(A) = P_0(A) - P_x$$

$$= P_0(A) - \left(\frac{P_{\text{tot}} - P_0(A)}{2} \right) = \frac{3}{2} P_0(A) - \frac{1}{2} P_{\text{tot}}$$

والآن نرتب النتائج المعطاة أعلاه في هذا المثل على النحو التالي :

t (min)	0	2	6	10	18	26	34	46
P (A)	0.2362	0.2320	0.2237	0.2158	0.2018	0.1882	0.175	0.1589
-ln P (A)	-1.443	-1.461	-1.498	-1.533	-1.601	-1.670	-1.738	-1.840

والآن نرسم بياني بين $\ln P (A)$ والزمن t كما هو مبين بالرسم التالي :



ويظهر من الشكل إننا حصلنا على خط مستقيم يؤكد أن التفاعل من الرتبة الأولى

لما ميله فيساوي $8.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ وبالتالي فإن : $k_A = 8.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

تفاعلات الرتبة الثانية : Second - Order Reactions

في هذا النوع من التفاعلات تتناسب سرعة التفاعل طردياً مع حاصل

ضرب مانتين فاعلتين أي متساويتي أو مختلفتي التركيز البدائي . ومثالاً

على الحالة الأولى نأخذ تفاعل الرتبة الثانية التالي $aA \rightarrow \text{products}$ الذي

يكون له $r = k [A]^2$ وعندئذ يمكننا أن نكتب : $\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -k [A]^2$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A]^2 \quad (k_A = ak : \text{حيث أن})$$

وعند إجراء التكامل لهذه المعادلة بين $[A]_0$ عند $t=0$ و $[A]$ عند زمن يساوي t نحصل على :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = -k_A \int_0^t dt$$

ومنها نحصل على :-

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_A t \quad \dots (7)$$

والتي عند ترتيبها تعطي :-

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + k_A t [A]_0} \quad \dots (8)$$

وهكذا يتضح من معادلة (7) أنه من أجل التحقق عن أن التفاعل من الرتبة الثانية يجب أن نحصل على خط مستقيم عندما نرسم $\frac{1}{[A]}$ مقابل الزمن وإن ميل هذا المستقيم يساوي k_A لهذا التفاعل . أما المعادلة (8) فتساعدنا على تعيين التركيز عند أي زمن بعد بداية التفاعل وذلك عندما يكون كل من k_A و $[A]_0$ معلوماً. وإذا أردنا معرفة عمر نصف التفاعل نعوض في معادلة (8) كما فعلنا سابقاً عن $[A]$ بـ $\frac{1}{2} [A]_0$ وعن t بـ $t_{1/2}$ لنحصل على :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_A [A]_0} \quad \dots (9)$$

ومن هذه المعادلة يتضح أن عمر نصف تفاعلات الرتبة الثانية يعتمد على تركيز A البدائي والآن لنأخذ تفاعلاً آخر (ذا مواد متفاعلة مختلفة للتركيز البدائي) كالتالي :-



حيث تعطي r لهذا التفاعل كالأتي :- $r = k [A] [B]$

والآن سيكون قانون السرعة لهذا النوع من التفاعلات كما يلي :-

$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad \dots (11)$$

ومن أجل تكامل هذه المعادلة فإنه يجب علينا ربط التركيز $[B]$ بالتركيز $[A]$ وكما يلي :-

نرمز أولاً للتركيزي B, A البدائيين بالرمزين $[A]_0, [B]_0$ على التوالي ويعطي الرمز x ليمثل عدد المولات بوحدة الحجم المتفاعلة من المادة A بعد مرور زمن t . وهذا يعني أن التركيز المادة A عند زمن t يعطي بـ :

$$[A] = [A]_0 - x \quad \dots (12)$$

ومن معاملات التفاعل في معادلة (10) يظهر أن مقدار المولات بوحدة الحجم المتفاعلة من المادة B عند زمن t هي $x \left(\frac{b}{a}\right)$ وبالتالي فإن $[B]$ ستكون :

$$[B] = [B]_0 - \left(\frac{b}{a}\right) x \quad \dots (13)$$

نعوض عن x من معادلة (12) في معادلة (13) لنحصل على :

$$[B] = [B]_0 - ba^{-1} [A]_0 + ba^{-1} [A] \quad \dots (14)$$

والآن نعوض معادلة (14) في معادلة (11) ثم نجري التكامل وكما يلي :-

$$\int_1^2 \frac{1}{[A]([B]_0 - ba^{-1} [A]_0 + ba^{-1} [A])} d[A] = - \int_1^2 ak dt \quad \dots (15)$$

هذه المعادلة تحتوي على متغيرين هما $t, [A]$

ولأجل التبسيط في المتابعة نعطي التمثيلات التالية :-

$$p = [B]_0 - ba^{-1} [A]_0 \quad s = ba^{-1} \quad u = [A]$$

وستأخذ إذن معادلة (15) للصيغة المبسطة التالية :-

$$\int \frac{1}{u(p + su)} du = - \int ak dt$$

وحيث أن تكامل الطرف الأيسر معروف في كتب الرياضيات وهو يساوي :-

$$\int \frac{1}{u(p+su)} du = -\frac{1}{p} \ln \frac{p+su}{u} \quad (\text{for } p \neq 0)$$

وهكذا ستكون معادلة (15) بالشكل التالي :-

$$\frac{1}{[B]_0 - ba^{-1}[A]_0} \ln \left[\frac{[B]_0 - ba^{-1}[A]_0 + ba^{-1}[A]}{[A]} \right]_1^2 = ak(t_2 - t_1) \quad \dots (16)$$

وبعد الاستعانة بمعادلة (14) يمكننا كتابة معادلة (16) بالصيغة التالية :

$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \left[\frac{[B]}{[A]} \right]_1^2 = k(t_2 - t_1) \quad \dots (17)$$

وبما أن $[B]$, $[A]$ هي تراكيز عند زمن t وأن $[B]_0$, $[A]_0$ هي

تراكيز عند $t = 0$ عندئذ يمكننا كتابة معادلة (17) كالآتي :-

$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = kt \quad \dots (18)$$

ومن هذه المعادلة يتضح أنه إذا رسمنا طرفها الأيسر مقابل الزمن فسوف نحصل على خط مستقيم ميله يساوي k

مثال (4) :

ثم الحصول على النتائج المدونة أدناه للتفاعل $aA \rightarrow \text{products}$

t (s)	0	10	25	40	75	100	150
[A] (mol m ⁻³)	1.00	0.95	0.88	0.82	0.71	0.65	0.55

اثبت أن هذا التفاعل من الرتبة الثانية ثم أوجد قيمة k

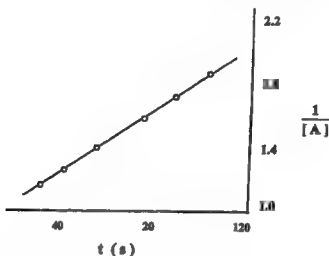
الحل :

حتى يكون التفاعل من الرتبة الثانية فإنه يجب الحصول على خط مستقيم

عندما نرسم قيم $\frac{1}{[A]}$ مقابل الزمن t وعليه نرتب النتائج أعلاه كالآتي :

والآن نرسم $\frac{1}{[A]}$ مقابل t وكما هو مبين أدناه :

t (s)	0	10	25	40	75	100	150
$\frac{1}{[A]}$ (dm ³ mol ⁻¹)	1.00	1.05	1.14	1.22	1.41	1.54	1.82



إن ظهور خط مستقيم هنا هو دلالة على أن التفاعل من الرتبة الثانية .
أما الميل فمن الشكل يساوي $0.0055 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ وهو يمثل قيمة k_A .

مثال (5) :

ثبت أن النتائج المدونة أدناه للتفاعل $A + B \rightarrow \text{Products}$ هي لمعادلة
سرعة من الرتبة الثانية (رتبة أولى بالنسبة للمادة A ورتبة أولى بالنسبة
للمادة B) ثم أوجد قيمة k .

t (s)	167	320	490	914	1190	∞
[A] (mol dm ⁻³)	0.0990	0.0906	0.0830	0.0706	0.0652	0.0424
[B] (mol dm ⁻³)	0.0566	0.0482	0.0406	0.0282	0.0229	0.0000

الحل :

كما هو واضح من النتائج أعلاه لم تعط قيمتا $[A]_0$, $[B]_0$ لذلك لا يمكننا
استخدام معادلة (18) مباشرة، في حين يمكننا معرفة الفرق بين قيمتي $[A]_0$ و $[B]_0$
من النتائج عند الزمن $t = \infty$ (أو عند أي وقت آخر) والآن لنكتب معادلة (18):

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]/[A]_0}{[B]/[B]_0} = kt$$

نرتب هذه المعادلة بالشكل التالي :

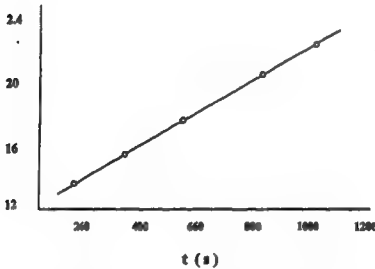
$$\frac{1}{[A]_0 [B]_0} \ln \frac{[A]}{[B]} - \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0}{[A]_0} = kt$$

أما الآن فنرتب النتائج: المعطاة بالمثال أعلاه كالآتي :

t (s)	167	320	490	914	1190
$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]}{[B]}$	13.2	14.9	16.9	21.6	24.7

وعند رسم العلاقة بين $\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A]}{[B]}$ مقابل الزمن t وكما هو

موضح أدناه :



ومن هذا الشكل يتبين أن التفاعل هو من الرتبة الثانية (كوننا

حصلنا على خط مستقيم) ولأن ميله يساوي $1.12 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

وهو يمثل قيمة k .

تفاعلات الرتبة الثالثة : Third-Order Reactions :-

في هذا النوع من التفاعلات تظهر حالتين :

الأولى: تراكيز المواد المشاركة في التفاعل تكون متساوية (كأن تتفاعل

مادة واحدة) : $aA \rightarrow \text{products}$

وأن r تتناسب مع مكعب التركيز المتبقي $[A]$ ، أي أن : $r = k [A]^3$

ونكتب إذن قانون السرعة بالصيغة التالية :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A]^3 \quad \dots (19)$$

الثانية : تركيز المواد المشاركة في التفاعل غير متساوية :

هنا قد يحتوي التفاعل على مادتين كالآتي : $aA + bB \rightarrow \text{products}$

وإن r تتناسب مع حاصل ضرب التركيز المتبقي لإحدى المادتين ومربع

التركيز المتبقي للمادة الثانية، أي أن : $r = k [A]^2 [B]$ وبذا نكتب قانون السرعة

هنا كالتالي :

$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -k [A]^2 [B] \quad \dots (20)$$

وقد يحتوي التفاعل على ثلاث مواد كالآتي : $aA + bB + cC \rightarrow \text{products}$

وهنا تتناسب r مع حاصل ضرب التراكيز المتبقية لكل مادة أي أن :

$r = k [A] [B] [C]$ ونكتب قانون السرعة كما يلي :

$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k [A] [B] [C] \quad \dots (21)$$

إن عملية إجراء التكامل لقوانين السرعة المبينة في معادلات (19) و (21)

(20) ، هي مطولة وليس فيها من جديد ولذا سنكتفي بذكر النتائج النهائية

وكما يلي :-

1- لتفاعل الرتبة الثالثة من نوع $aA \rightarrow \text{products}$:-

ويمكن الحصول على النتيجة التالية :

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_A t \quad \dots (22)$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{(1 + 2k_A t [A]_0^2)^{1/2}} \quad \text{أو} \quad (23) \dots$$

وعمر النصف لهذا التفاعل يكتب كالتالي :-

$$t_{1/2} = \frac{3}{2 [A]_0^2 k_A} \quad \dots (24)$$

2- تفاعل الرتبة الثالثة من نوع $aA + bB \rightarrow \text{products}$

ويكون :

$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0} \left(\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} + \frac{b}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) = -kt \quad \dots (25)$$

حيث تعطي [B] بواسطة معادلة (23) السابقة الذكر .

3- تفاعل الرتبة الثالثة من نوع $aA + bB + cC \rightarrow \text{products}$

نحصل على :

$$\frac{a}{\delta_{ab} \delta_{ac}} \ln \frac{[A]}{[A]_0} + \frac{b}{(-\delta_{ab}) \delta_{bc}} \ln \frac{[B]}{[B]_0} + \frac{c}{\delta_{ac} \delta_{bc}} \ln \frac{[C]}{[C]_0} = -kt \quad \dots (26)$$

حيث أن :-

$$\delta_{ab} \equiv a[B]_0 - b[A]_0 \text{ و } \delta_{ac} \equiv a[C]_0 - c[A]_0 \text{ و } \delta_{bc} \equiv b[C]_0 - c[B]_0$$

ونجد إن تفاعلات الرتبة الثالثة هي نادرة الحدوث وهناك أمثلة قليلة

معروفة على هذا النوع من التفاعلات ولنذكر بعضها هنا (وهي تفاعلات غازية) :



تفاعلات الرتبة صفر : Zero - order Reactions

خلافًا لما لاحظناه عندما تكلمنا سابقًا عن التفاعلات بمختلف رتبها

فإن في هذا النوع من التفاعلات لا تعتمد سرعة التفاعل على تركيز أو

تركيز المواد المتفاعلة وغالبًا تصادف هذه التفاعلات في دراسة

التفاعلات الفوتوكيميائية والتفاعلات المحفزة .

فإذا تم امتصاص الأشعة الساقطة كلياً (هذه الأشعة تقوم بتهييج الجزيئات
 لتمكنها من الدخول في تفاعل) فإن سرعة التفاعل لا تعتمد على التركيز البدائي
 للمادة المتفاعلة وكذلك إذا أجرى تفاعل على سطح عامل محفز فإن التفاعل لا
 تعتمد على التركيز للمادة المتفاعلة عندما يكون التركيز غالباً بما فيه الكفاية ليغطي
 سطح المحفز كلياً . ولنأخذ التفاعل التالي مثالاً لهذه الرتبة : $A \rightarrow \text{products}$

وستكون r هنا معطاة بالشكل $r = k_0$ وهكذا فقانون السرعة يكتب :-

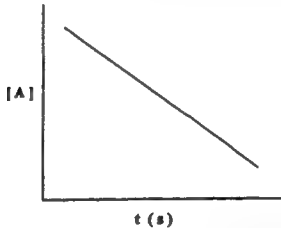
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_0 \quad \dots (27)$$

$$d[A] = -k_0 dt \quad \dots (28) \quad \text{أو :}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k_0 \int_0^t dt \quad \text{وتجري التكامل لهذه المعادلة :}$$

$$[A]_0 - [A] = k_0 t \quad \text{ومنها نحصل على :-}$$

وإذا رسمنا $[A]$ مقابل الزمن t فإننا سنحصل على خط مستقيم ميله
 يساوي k_0 وكما هو موضح بالشكل التالي :-



أما لإيجاد $t_{1/2}$ فينبغي التعويض عن $[A]$ بـ $\frac{1}{2} [A]_0$ وعن t بـ t_1

في معادلة (29) وستكون النتيجة كما يلي :-

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k_1} \quad \dots (30)$$

مثال (6) :

وجد لتفاعل من الرتبة الأولى، أنه بعد 350s قد بقي 25% من المادة المتفاعلة . أوجد ثابت السرعة ثم كم سيستغرق لتفاعل 90% من المادة المتفاعلة ؟

الحل :-

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t \quad \text{نستخدم معادلة (4)}$$

عند الزمن 350s يكون $[A] = 0.25 [A]_0$ وعندئذ : $k_A = 3.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
والآن ما هو الزمن لتفاعل 90% (أو بقاء 10%) من المادة المتفاعلة :
نستخدم نفس القانون أعلاه .

$$\ln \frac{0.1[A]_0}{[A]_0} = - (3.64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}) (t) \quad t = 633 \text{ s}$$

مثال (7) :

تم دراسة التحلل المائي للمركوز بوجود حامض HCl وذلك باستخدام جهاز البولاريمتر حيث حصلنا على زوايا الدوران البصري α (بالدرجات) عند فترات زمنية مختلفة وكالاتي :-

t (min.)	0	10	20	40	∞
α (deg.)	+ 32.4	+ 28.8	+ 25.5	+ 16.9	-11.1

بين أن التفاعل من الرتبة الأولى ثم أوجد ثابت السرعة .

الحل :

إذا رمزنا بـ α_0, α_t لزاويتي الدوران عند $t = \infty, t$ على التوالي والرمز α_t للزاوية بعد زمن t عندئذ ستكون $\alpha_0 - \alpha_t$ متناسبة مع التركيز البدائي $[A]_0$

في معادلة (4) ، أما $\alpha_e - \alpha_a$ فهي تكافئ التركيز المتبقي [A] بعد زمن t ،
وهكذا نكتب معادلة (4) بالصيغة التالية :

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{2.303}{t} \log \frac{(\alpha_e - \alpha_p)}{(\alpha_e - \alpha_a)}$$

وعند الزمن : $t = 10 \text{ min}$ فإن المعادلة أعلاه تعطي :-

$$k_A = \frac{2.303}{10} \log \frac{\{+32.4 - (-11.1)\}}{\{+28.8 - (-11.1)\}} = 0.008625 \text{ min}^{-1}$$

وعند الزمن : $t = 20 \text{ min}$ نحصل على :-

$$k_A = \frac{2.303}{20} \log \frac{\{+32.4 - (-11.1)\}}{\{+28.8 - (-11.1)\}} = 0.008625 \text{ min}^{-1}$$

وعند الزمن : $t = 40 \text{ min}$ نحصل على : $k_A = 0.008717 \text{ min}^{-1}$

ومن النتائج يتضح أن التفاعل من الرتبة الأولى وذلك بسبب ثباتية

قيم k_A ويمكن استخدام الطريقة البيانية في حل هذا المثال وذلك برسم $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$

مقابل الزمن t حيث لتفاعل من الرتبة الأولى منحصل على خط مستقيم
ميله يساوي k_A - .

مثال (8) :

ثم دراسة حركية التحلل المائي لا يستر خلاص المثل بوجود 0.05M من

HCl كعامل محفز بمعبرة المحلول المتفاعل مع قاعدة قياسية ، وتدوين أكتاف للنتائج

التي تم الحصول عليها عند درجة حرارة 25°C :

t (s)	0	1200	4500	7140	∞
V (dm ³) $\times 10^3$ (حجم القاعدة)	24.36	25.85	29.32	31.72	47.15

اثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى :

الحل :

نكتب أولاً معادلة التحلل المائي للامستر بوجود حامض HCl :



نرمز V_0 لحجم القاعدة عند $t = 0$ وهذا الحجم سيكافئ العامل المحفز (حامض HCl) لوحدة .

والآن نرمز لحجم القاعدة بعد مرور زمن $t = \infty$ بالرمز V_∞ وهذا الحجم سيكافئ حجم العامل المحفز وحامض الخليك الكلي المتكون بعد تحلل جميع الأيسر وعندئذ فإن $V_\infty - V_0$ سيكافئ للتركيز البدائي للأيسر وهو $[A]_0$ بالمعادلة (4) وإذا كان V_t يمثل حجم القاعدة بعد مرور زمن t من بدء التفاعل فإن الفرق $V_\infty - V_t$ سيكافئ حامض الخليك المتكون أو مقدار الأيسر المتحلل بعد مرور زمن t وعندئذ فإن تركيز الأيسر المتبقي $[A]$ سيكون :

$$[A] = (V_\infty - V_0) - (V_t - V_0) = V_\infty - V_t$$

وبذا تصبح معادلة (4) بالصيغة التالية :-

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$

وكما هو في المثال السابق ، نطبق هذه المعادلة عدة مرات وكما يلي :-

عند زمن : $t = 1200 \text{ s}$

$$k_A = \frac{2.303}{1200} \log \frac{(47.15-24.36) \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{(47.15-25.85) \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 5.62 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

وعند زمن : $t = 4500 \text{ s}$

$$k_A = \frac{2.303}{4500} \log \frac{(47.15-24.36) \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{(47.15-25.85) \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 5.46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

وعند زمن $t = 7140 \text{ s}$ تكون قيمة k_A مساوية إلى : $5.44 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

وهكذا يتأكد لنا أن التفاعل هو من الرتبة الأولى نظراً لثبوتية قيم k_A (ويمكن اتباع الطريقة البيانية لإثبات أن التفاعل من الرتبة الأولى) .

مثال (9) :

لقد وجد أن تفكك HI إلى H_2 , I_2 عند درجة حرارة $508^\circ C$ يمتلك عسر نصف مساو إلى 135 min عندما كان الضغط البدائي للـ HI مساوياً إلى 0.1 atm في حين كان عمر النصف مساوياً إلى 13.5 min في حالة كون الضغط البدائي معاو إلى 1 atm . أثبت أن هذا التفكك هو من الرتبة الثانية .

الحل :

نستخدم معادلة (9) :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_A [A]_0} \text{ or } k_A = \frac{1}{t_{1/2} [A]_0}$$

لحالة الأولى حيث $t_{1/2} = 135 \text{ min}$ والضغط البدائي 0.1 atm نحصل على :

$$k_A = \frac{1}{(135 \text{ min})(0.1 \text{ atm})} = 0.074 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

وفي الحالة الثانية حيث: $t_{1/2} = 13.5 \text{ min}$ والضغط البدائي 1 atm يكون :

$$k_A = \frac{1}{(135 \text{ min})(0.1 \text{ atm})} = 0.047 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

إن ثبوتية قيمة k_A في الحالتين تؤكد بأن التفكك هو من الرتبة الثانية .

مثال (10) :

تم دراسة حركية تفاعل الأكسدة - الاختزال التالي :-



وذلك بأخذ تراكيز متساوية من المواد المتفاعلة (لها تكون $[A]_0 =$)

$0.0625 \text{ mol dm}^{-3}$ وعند فترات زمنية معينة تم معايرة أيون الحديدوز المتكون

مقابل محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم القياسي وكانت النتائج كالآتي :-

$t \text{ (min)}$	1	3	7	40
$[A]_0 - [A] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.01434	0.02664	0.03612	0.05058
$[A] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.04816	0.03586	0.02638	0.01192

ثبت أن التفاعل هو من الرتبة الثالثة .

الحل :

نجد إن $[A] - [A]_0$ يمثل التركيز المتفاعل (وهو يمثل تركيز الحديدوز المتكون) أما $[A]$ فهو التركيز المتبقي من المادة المتفاعلة .

والآن نظراً لكون التراكيز للمواد المتفاعلة متساوية ، نستخدم معادلة (22) .

$$k_A = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right)$$

عند الرمز : $t = 1 \text{ min}$ نحصل على :

$$k_A = \frac{1}{2(1\text{min})} \left(\frac{1}{(0.04816)^2} - \frac{1}{(0.0625)^2} \right) = 87 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

وعند الزمن : $t = 7 \text{ min}$ يكون $k_A = 84 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$

وعند الزمن : $t = 40 \text{ min}$ يكون $k_A = 85 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$

أن ثبوتية قيمة k_A تعزز كون التفاعل من الرتبة الثالثة :

مثال (11) :

إذا كانت جميع المواد المتفاعلة تمتلك تركيز بدائي هو $[A]_0$ وإن التفاعل

هو من الرتبة n فبين أن عمر النصف لهذا التفاعل يعطى كالآتي :

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{(2-1)(k_A [A]_0^{n-1})} \text{ for } n \neq 1$$

الحل :

لتفاعل من الرتبة n نكتب قانون السرعة التالي :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A]^n \quad \dots(31)$$

وبإجراء التكامل لهذه المعادلة بين $[A]$ عند زمن t ، $[A]_0$ عند زمن

صفر سنحصل على :-

$$\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{n-1} d[A] = -k_A \int_0^t dt \quad \dots (32)$$

ومنها نحصل على :

$$\frac{[A]^{-n+1} - [A]_0^{-n+1}}{-n+1} = -k_A t \text{ for } n \neq 1 \quad \dots (33)$$

وعند ضرب طرفي هذه المعادلة بـ $[A]_0^{n-1} (1-n)$ سينتج لنا :

$$\left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^{1-n} = 1 + [A]_0^{n-1} (n-1) k_A t \text{ for } n \neq 1 \quad \dots (34)$$

وعند جعل التركيز $[A]$ مساوياً لـ $\frac{1}{2} [A]_0$ فإن الزمن t

يستبدل بـ $t_{1/2}$ (عمر النصف) وبذا سيكون عندنا :

$$\left(\frac{1}{2} \right)^{1-n} = 2^{n-1} = 1 + [A]_0^{n-1} (n-1) k_A t_{1/2} \text{ for } n \neq 1$$

وبعد ترتيبها تصبح:-

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{(n-1)k_A [A]_0^{n-1}} \quad (n \neq 1) \quad \dots (35)$$

أما بالنسبة لـ $n = 1$ فإن تكامل المعادلة (32) سيعطي :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t}, t_{1/2} = \frac{0.691}{k_A} \quad \dots (36)$$

الباب الثالث

تعيين رتبة التفاعل

الباب الثالث

" تعيين رتبة التفاعل "

(Determination of the Order of a Reaction)

يوجد عدة طرق بواسطتها يمكن تعيين رتبة التفاعل وهي كما يلي :-

أولاً : طريقة عمر النصف : Half-Life Method :-

تستخدم هذه الطريقة للتفاعلات التي لها تكون صبغة قانون

السرعة كالتالي : $\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A]^n$ (حيث n هي رتبة التفاعل) .

وعندئذ بإمكاننا استخدام معادلتنا (35) ، (36) لتحديد عمر النصف لفي

حالة $n = 1$ (أنظر معادلة (36)) لا تعتمد $t_{1/2}$ على التركيز البدائي $[A]_0$ في

حين يكون العكس مع الحالات التي فيها $n \neq 1$. وإذا أخذنا اللوغاريتم لطرفي

معادلة (35) منحصل على :

$$\log t_{1/2} = \log \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A} - (n-1) \log [A]_0 \quad \dots (1)$$

وإذا رسمنا $\log t_{1/2}$ مقابل $\log [A]_0$ منحصل على خط مستقيم

ميله يساوي $(n-1)$ - أو $1-n$.

أما كيف نطبق هذه الطريقة والنتائج الحركية المدونة هي بدلالة الزمن t

والتركيز المتبقية $[A]$. ويكون ذلك بأن نرسم $[A]$ مقابل الزمن t لتجربة

معينة . ومن ثم نختار لية قيمة $[A]$ ونعتبرها تركيزاً بدائياً $[A]_0$ ، بعدها نجد

النقطة التي عندها ينخفض التركيز إلى $\frac{1}{2} [A]_0$ وسيكون الزمن المحصور بين

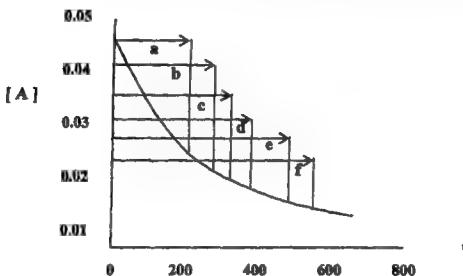
هاتين النقطتين مساوياً لـ $t_{1/2}$ وهو عمر نصف التركيز البدائي $[A]_0$. ولعبد

العملية باختيار قيمة أخرى من $[A]$ ولنكن $[A]_0$ ونجد لها $t_{1/2}$ وعند إعادة هذه الخطوات عدة مرات سنحصل على عدة تراكيز بدائية وأعمار وأنصاف مناظرة لها .

فمثلاً إذا كان لدينا النتائج الحركية المدونة أدناه والخاصة بتفاعل التحلل القاعدي لنتروبنزوات الأثيل Ethylnitrobenzoate عند فترات زمنية معينة :-

$t (s)$	100	200	300	400	500	600	700	800
$100 [A]_0 5.0$ (mol dm^{-3})	3.55	2.75	2.25	1.85	1.60	1.48	1.40	1.38

فإننا نرسم قيم $[A]$ مقابل t وكما هو مبين في الشكل التالي :-
ومن هذا الشكل ندون أدناه قيمًا لتراكيز بدائية وأعمار أنصاف مناظرة لها :-



$[A]_0 (\text{mol dm}^{-3})$	a	b	c	d	e	f
	0.050	0.045	0.040	0.035	0.030	0.0275
$t_{1/2} (s)$	240	270	300	345	400	450

ثم نرسم بيانيًا بين قيم $\log t_{1/2}$ مقابل $\log [A]_0$ فنحصل على خط مستقيم ونقيس ميله . (حاول هذه المرة بنفسك رسم هذا البياني وستجد أن التفاعل أعلاه هو من الرتبة الثانية) .

ثانيًا : طريقة مخطط (أو بياني) باول : Powell – Plot Method :-

وهذه الطريقة تنطبق أيضًا على التفاعلات ذات قانون السرعة

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A]^n \quad \text{والآن نعيد كتابة معادلتني (34) و (4) :$$

$$\left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^{1-n} = 1 + [A]_0^{n-1} (n-1) k_A t \quad (\text{for } n \neq 1) \quad \dots (34)$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_A t \quad (\text{for } n=1) \quad \dots (4)$$

وإذا استخدمنا الرمز α , σ المحذرين أدناه :

$$\alpha = \frac{[A]}{[A]_0}, \quad \sigma = k_A [A]_0^{n-1} t \quad \dots (2)$$

عندئذ يمكننا كتابة المعادلتين (34) و (4) كالآتي :

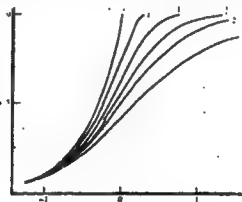
$$\alpha^{1-n} - 1 = (n-1) \sigma \quad (\text{for } n \neq 1)$$

$$\ln \alpha = -\sigma \quad (\text{for } n=1)$$

وباستخدام هذه المعادلات لقيم من n المعروفة فإنه يمكننا رسم α مقابل

$\log \sigma$ محصلين بذلك مجموعة من المنحنيات الرئيسية المرجعية كما هو مبين في

الشكل التالي :



ونجد إن النتائج التي نحصل عليها عادة من تجربة عملية لحركية تفاعل ما يمكننا من رسم α مقابل $\log t$. وهنا ينبغي إنجاز هذا الرسم على ورق شفاف بنفس أبعاد مخطط باول ذو المنحنيات القياسية (المرجعية) المبين في الشكل السابق .

حيث نضع الرسم الذي تم الحصول عليه من التجربة العملية فوق مخطط باول ثم نحرك الرسم العملي إلى الأمام والخلف حتى يتطابق مع أحد المنحنيات الرئيسية المرجعية وبذلك فإن رتبة التفاعل n ستكون نفس رتبة المنحني الرئيسي المرجعي للمطابق لمنحني التجربة العملية .

إن طريقة مخطط باول تحتاج إلى صرف وقت كبير نسبياً من أجل رسم المنحنيات الرئيسية المرجعية. ولكن حال إنجاز هذا فإن عملية إيجاد رتبة التفاعل المعنى ستكون بسيطة وسريعة .

ثالثاً : طريقة المحاولة Method of Trial :-

تتضمن هذه الطريقة تمويش قيم التراكيز عند فترات زمنية مختلفة في المعادلات المتكاملة للتفاعلات بمختلف رتبها سواء للرتب الأولى والثانية والثالثة وأخيراً للرتبة صفر ، والمعادلة التي تعطي قيمة أكثر ثبوتية لثابت السرعة k عند فترات زمنية متعددة ستكون هي الأكثر قرباً من الرتبة الصحيحة للتفاعل .

ويمكن عرض نتائج التجارب الحركية للتفاعلات بيانياً فمثلاً إذا أردنا معرفة رتبة تفاعل فيه المواد المتفاعلة متساوية التركيز البدائي نتبع ما يلي :

نرسم بياني بين $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ مقابل الزمن t وإذا حصلنا على خط مستقيم فإن التفاعل هو من الرتبة الأولى وإن لم يكن نرسم بياني آخر بين $\frac{1}{[A]}$ مقابل

الزمن t فينبغي أن نحصل على خط مستقيم ليثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية . وعكس ذلك نجرب الرسم بين $\frac{1}{[A]^2}$ مقابل t الذي سيعطي خطاً مستقيماً إذا كان التفاعل من الرتبة الثالثة .

أما إذا أردنا معرفة كون تفاعل ما هو من الرتبة صفر فهذا نرسم بيانياً بين $[A]$ مقابل الزمن t وسنحصل على خط مستقيم .

رابعاً : طريقة السرعة البدائية : Initial-Rate Method :-

(و تسمى أيضاً الطريقة التفاضلية) تتضمن هذه الطريقة قياس السرعة البدائية للتفاعل بوحدة الحجم (ونرمز لها r_0) لعدد من المرات نغير خلالها التركيز البدائي لإحدى المواد المتفاعلة في كل مرة .

ولنفترض أننا نريد قياس r_0 لتركيزين بدائيين من المادة A (ونرمز لهذين التركيزين البدائيين بـ $[A]_0', [A]_0''$) ونفس الوقت نبقى التركيز البدائية للمواد المتفاعلة الأخرى (مثل $[B]_0, [C]_0, \dots$) ثابتة عندئذ يمكننا أن نكتب ما يلي :

$$r_0' = k ([A]_0')^a ([B]_0')^b ([C]_0')^c \quad \dots (3)$$

$$r_0'' = k ([A]_0'')^a ([B]_0'')^b ([C]_0'')^c \quad \dots (4)$$

وطالما أننا أبقينا التركيز البدائية للمواد المتفاعلة ثابتة باستثناء تلك المادة A فإننا سنحصل بعد قسمة معادلة (3) على معادلة (4) ما يلي :

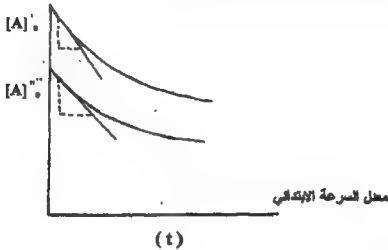
$$\frac{r_0'}{r_0''} = \left(\frac{[A]_0'}{[A]_0''} \right)^a \quad \dots (5)$$

أو بعد أخذ لوغاريتم الطرفين وإعادة ترتيب المعادلة لنتيجة سيكون عندها :

$$\alpha = \frac{\log(r_0' / r_0'')}{\log([A]_0' / [A]_0'')} \quad \dots (6)$$

وبنفس الطريقة يمكننا إيجاد الرتب $\beta, \gamma \dots$ الخ .

لما كيف نوجد r_0 فكما ذكرنا في بداية هذه الطريقة هو أن نقوم بإجراء عدة تجارب بتركيز بدائية مختلفة لإحدى المواد المتفاعلة (ولتكن مثلاً المادة A) ، ولكل تجربة نرسم [A] مقابل الزمن t كما هو مبين في الشكل التالي ثم نحدد الخط المماس عند $t = 0$ وميله يساوي r_0 لتلك التجربة .



مثال (1) :

درست حركية التفاعل بين غازي H_2 , NO بدلالة الضغوط الجزئية. وقد وجد (عند بقاء ضغط غاز H_2 ثابتاً) لضغط $359mm$ من غاز NO بأن r_0' تساوي $1.5mm \ s^{-1}$ ولضغط $150mm$ منه كانت r_0'' تساوي $0.25 \ mm \ s^{-1}$. وعند إبقاء ضغط غاز NO ثابتاً تم الحصول على : $r_0' = 1.6 \ mm \ s^{-1}$ لضغط $289 \ mm$ من غاز H_2 و $r_0'' = 0.79 \ mm \ s^{-1}$ لضغط $147 \ mm$ منه والمطلوب تعيين رتبة التفاعل الكلية .

الحل :

رتبة التفاعل α نسبة للغاز NO (مع إبقاء ضغط غاز H_2 ثابتاً) .

$$\alpha = \frac{\log(r_o' / r_o'')_{NO}}{\log(P_o' / P_o'')_{NO}} = \frac{\log(1.5/0.25)}{\log(359/152)} \approx 2$$

رتبة التفاعل β نسبة للغاز H_2 (مع إبقاء ضغط غاز NO ثابتاً) .

$$\beta = \frac{\log(r_o' / r_o'')_{H_2}}{\log(P_o' / P_o'')_{H_2}} = \frac{\log(1.60/0.79)}{\log(289/147)} \approx 1$$

الرتبة الكلية n للتفاعل ستكون : $n = \alpha + \beta \approx 3$

خامسًا : طريقة الفصل Isolation Method :-

تشتمل هذه الطريقة على جعل التركيز البدائي لإحدى المواد المتفاعلة أقل بكثير من تراكيز المواد المتفاعلة الأخرى .

فإذا جعلنا التركيز البدائي للمادة A في التفاعل التالي :



أقل بكثير من التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة الأخرى، عندئذ فإن جميع تراكيز المواد المتفاعلة (باستثناء المادة A) سيبقى ثابتًا مع الزمن (تقريبًا) وهكذا نكتب :

$$r = k [A]^a [B]^b \dots [L]^l \quad \dots (7)$$

وبما أن : $k, [L]^l, \dots, [B]^b$ هي كميات ثابتة لذا سنرمز عوضًا عنها بالرمز k' ، أي أن :

$$k' = k [B]^b \dots [L]^l \quad \dots (8)$$

وتصبح معادلة (7) بالشكل التالي :

$$r = k' [A]^a \quad \dots (9)$$

وباستخدام أية طريقة من الطرق (أ ، ب ، أو ج) التي تم ذكرها أعلاه يمكن إيجاد الرتبة α وبنفس الطريقة التي شرحناها توًّا نستطيع أن نجد β بجعل

$$\dots [C]_o \ll [B]_o, [A]_o \ll [B]_o \quad \text{ومكذا} \dots$$

وتكون المرتبة الكلية للتفاعل n كالتالي : $n = \alpha + \beta + \dots + \lambda$

مثال (2) :-

عين رتبة تفكك أكسيد النيتروز Nitrous Oxide من النتائج المدونة أدناه :

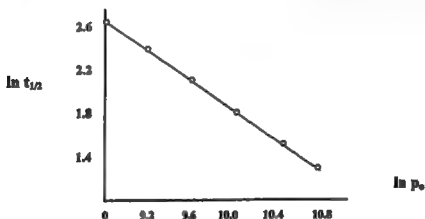
$P_o \text{ (Nm}^{-2}\text{)}$	7730	12500	18700	26900	37600
$t_{1/2} \text{ (min)}$	13.5	9.97	7.82	6.05	5.00

الحل :

نرسم بيانياً بين $\ln t_{1/2}$ مقابل $\ln P_o$ (لذا أولاً نرتب النتائج كالتالي) :

$\ln P_o$	8.90	9.43	9.83	10.2	10.5
$\ln t_{1/2}$	2.60	2.30	2.06	1.80	1.61

وسنحصل على الشكل التالي :



ومن هذا الشكل يتبين أن ميل الخط المستقيم يساوي -0.64 ، ووفقاً للمعادلة (37) هذه القيمة تساوي $(n - 1)$ ومنها ستكون n مساوية إلى 1.64 الرتبة n هنا هي ليست عدداً صحيحاً وهذا يعني أن هناك تعقيدات تحدث خلال التفاعل .

مثال (3) :-

يتفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع أيون الحديدوز في محلول حامضي وفقاً للمعادلة التالية :



ومن النتائج المدونة أدناه عين رتبة التفاعل وقيمة k .

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ M}, [\text{Fe}^{2+}]_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ M}, [\text{H}^+]_0 = 1.0 \text{ M}$$

t (min)	0	5.3	8.7	11.3	16.2	18.5	24.6	34.1
$10^5 \times [\text{Fe}^{3+}] (\text{M})$	0	0.309	0.417	0.507	0.588	0.632	0.741	0.814

الجدول:

بما أن تركيز أيونات الهيدروجين $[\text{H}^+]_0$ عاليًا مقارنة مع تراكيز المواد الأخرى فإنه سوف لا يتغير كثيرًا خلال التفاعل، وبذا يمكننا أن نكتب:

$$r = k [\text{H}_2\text{O}_2]^a [\text{Fe}^{2+}]^b$$

والآن نجرب الآتي:

1- إذا كان التفاعل من الرتبة الأولى (كأن يكون $\alpha = 0, \beta = 1$ أو $\alpha = 1, \beta = 0$)

حيث نطبق المعادلة (4) عدة مرات:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]_0}{[\text{Fe}^{2+}]} = k$$

$$\frac{1}{t} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = k$$

أو:

وندون في الجدول أدناه قيم k ويتضح منها أن التفاعل ليس من الرتبة

الأولى لعدم ثبوتية قيم k .

2- إذا كان التفاعل من الرتبة الثانية ($\alpha = 1, \beta = 1$)

نطبق معادلة (18) عدة مرات:

$$\left(\frac{1}{t} \right) \frac{1}{a[\text{H}_2\text{O}_2]_0 - b[\text{Fe}^{2+}]} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]_0} = k_2$$

وكما هو واضح من قيم k_2 للنتيجة يظهر أن التفاعل من الرتبة

الثانية وأن معدل قيمة k_2 هي $0.0351 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ كما في

الجدول التالي:

t (min)	0	5.3	8.7	11.3	16.2	18.5	24.6	34.1
$10^3 \times [\text{Fe}^{2+}]$ (M)	1.00	0.691	0.583	0.493	0.412	0.368	0.259	0.186
$10^3 \times \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]_0}{[\text{Fe}^{2+}]}$	-	69.8	62.0	62.6	54.7	54.0	54.9	49.3
$10^3 \times [\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	1.00	0.845	0.791	0.741	0.706	0.684	0.630	0.593
$10^3 \times \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$	-	31.8	26.9	26.5	21.5	20.5	18.8	15.3
$10^3 \times k_2$	-	0.0380	0.0351	0.0361	0.0332	0.0335	0.0361	0.0340

وبالتأكيد يمكننا حل هذا المثال بالطريقة البيانية أيضا .

مثال (4) :

تم دراسة حركية تفاعل بروميد البروبيل الاعتيادي
n - Propyl Bromide مع أيون الثايوكبريتات الأتي :



وذلك بأخذ عينات (بمقدار 0.01002 dm^3 لكل مرة) عند فترات زمنية
من مزيج التفاعل ومعايرتها تجاه محلول اليود (ذو التركيز 0.02572 N)
لتقدير $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ المتبقي . وندون أدناه النتائج المحصل عليها .

t (s)	0	1110	2010	3192	5052	7380	11232	∞
I_2 (dm^3)	0.03763	0.03520	0.03363	0.03190	0.02986	0.02804	0.02601	0.02224

فما هي رتبة التفاعل وما قيمة k . ؟

الحل :

لإيجاد تراكيز $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ عند الفترات الزمنية المبينة في هذا المثال نستخدم

العلاقة المعروفة : حجم $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ × تركيز $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ = حجم I_2 × تركيز I_2

$$N_{\text{I}_2} \times V_{\text{I}_2} = N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

عند الزمن $t = 0$ $(0.03763) (0.02572) = (N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}) (0.01002)$

$$N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0.0966$$

وعند الزمن $t = 1110$ يكون :

$$(0.03520)(0.02572) = (N_{\text{SO}_3^+})(0.01002)$$

$$N_{\text{SO}_3^+} = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.0904$$

وهكذا مع الفترات الزمنية الأخرى ، ولدونها مع بقية النتائج في الجدول
لأنه أما تراكيز $[\text{Pr} - \text{Br}]$ فيمكن إيجادها كالآتي :

$$[\text{PrBr}]_0 = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 - [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_\infty = 0.0966 - 0.0571 = 0.0395$$

وعند الزمن $t = 1110$ s يكون :

$$[\text{Pr} - \text{Br}] = [\text{Pr} - \text{Br}]_0 - ([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 - [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_t) \\ = 0.0395 - (0.0966 - 0.0904) = 0.0333$$

وهكذا نستمر مع الفترات الزمنية الأخرى .

والآن نطبق معادلة (18) :

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 - [\text{Pr} - \text{Br}]_0} \right] \ln \left[\frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{[\text{Pr} - \text{Br}]/[\text{Pr} - \text{Br}]_0} \right]$$

عند الزمن $t = 1110$ s

$$k = \frac{1}{1110} \left[\frac{1}{0.0966 - 0.0395} \right] \ln \left[\frac{(0.0904)/(0.0966)}{(0.0333)/(0.0395)} \right]$$

ولتبع نفس الشيء مع الفترات الزمنية الأخرى. والآن نجمع جميع

النتائج في هذا الجدول :

t (s)	0	1110	2010	3192	5052	7380	11232	∞
$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$	0.0966	0.0904	0.0863	0.0819	0.0767	0.07197	0.0668	0.0571
$[\text{Pr} - \text{Br}]$	0.0395	0.0333	0.0292	0.0248	0.0196	0.0149	0.00968	-
k	-	0.00165	0.00165	0.00165	0.00163	0.00162	-	-

إن ثبات قيمة k تعزز بأن التفاعل من الرتبة الثانية وإن معدل k هو :

$$k_{\text{avg}} = 0.00162 \pm 0.00001 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

الباب الرابع

التفاعلات المعقدة

الباب الرابع

" التفاعلات المعقدة "

(Complex Reactions)

يقصد بالتفاعل المعقد بالتفاعل الذي يحدث بأكثر من خطوة واحدة ومن الأمثلة المعروفة عن التفاعلات المعقدة هي :

أولاً : التفاعلات العكسية : Reversible Reactions :-

إن جميع التفاعلات تصل إلى حالة الاتزان وبذا فإنه لكل خطوة تفاعل نحو الأمام توجد خطوة عكسية ، ولحد الآن فقد ركزنا على خطوات التفاعل نحو الأمام Reaction Forward (أي التي تسير باتجاه المواد الناتجة) وأهملنا خطوات التفاعل العكسي Reverse or Backward Reaction (أي التي تسير باتجاه المواد المتفاعلة .

وهذا عملياً مقبول إذا كان ثابت الاتزان عال جداً أو أن تركيز المواد الناتجة كانت صغيرة ولناخذ التفاعل الكيميائي $A \rightleftharpoons B$ (ومن أجل التبسيط اعتبرنا كلا من معاملات المعادلة متساوية إلى واحد) وإن كلا من التفاعل نحو الأمام والتفاعل نحو الخلف هو من الرتبة الأولى. (ومن الأمثلة على هذا تفاعل الأيزومرة (Cyclopropane \rightleftharpoons Propene) والآن نكتب معدل اختفاء المادة A كالآتي :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \quad \dots (1)$$

فإذا كان تركيز المادة A البدائي هو $[A]_0$ وفي البداية (أي عند زمن $t = 0$) لا توجد المادة B عندئذ يكون $[A] + [B] = [A]_0$ عند كل الأوقات وبالتالي نكتب معادلة (1) بالصيغة التالية :

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] + k_{-1}([A]_0 - [A]) \\ &= -(k_1 + k_{-1})[A] + k_{-1}[A]_0\end{aligned}\quad \dots (2)$$

إن حل معادلة (2) التفاضلية هو :

$$[A] = [A]_0 \left[\frac{k_{-1} + k_1 \exp[-(k_1 + k_{-1})t]}{(k_1 + k_{-1})} \right] \quad \dots (3)$$

وعند جعل الزمن $t \rightarrow \infty$ فإن المعادلة (3) سيختزل للصيغة التالية .

$$[A]_\infty = [A]_0 \left(\frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} \right) \quad \dots (4)$$

لما تركيز المادة B عند هذا الزمن ($[B]_\infty$) فهو :

$$[B]_\infty = [A]_0 - [A]_\infty = [A]_0 - [A]_0 \left(\frac{k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})} \right) \quad \dots (5)$$

$$= \frac{k_1 [A]_0}{k_1 + k_{-1}}$$

بعد هذا الزمن الطويل جدًا سيصل النظام إلى حالة الاتزان وإن النسبة بين

التركيزين سيعطي ثابت الاتزان K أي أن :

$$K = \left(\frac{[B]}{[A]} \right)_\infty = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \dots (6)$$

وهكذا توصلنا إلى علاقة مهمة تربط بين ثابت الاتزان

وثوابت السرعة لتفاعل بسيط (والمقصود بتفاعل بسيط أنه يتكون

من خطوة أولية أو أساسية ولمدة Elementary Step) فإذا قمنا

أحد ثابتي السرعة فإن الثابت الآخر يمكن الحصول عليه من معرفة

ثابت الاتزان .

مثال (1) :

تم دراسة التحول المحفز لحمض γ - هيدروكسي - بيوتريك إلى

اللاكتون Lactone بوجود 0.2 mol dm^{-3} من حامض HCl عند درجة حرارة

25°C وقد كان التركيز البدائي للحامض الهيدروكسيلي هو 18.23 . أما النتائج العملية من هذه الدراسة وهي قياس تركيز اللاكتون كدالة للزمن فهي كما يلي :

t (min)	0	21	36	50	65	80	100	∞
[lactone]	0	2.41	3.73	4.96	6.10	7.08	8.11	13.28

احسب ثابت الاتزان وكذلك k_1 و k_{-1} للتفاعل نحو الأمام

والعكسي على التوالي :

الحل :

اللاكتون $\rightleftharpoons \gamma$ - هيدروكسي بيوتريك

من أجل التبسيط في استعمال الرموز نستخدم الرموز التالية :

$$[A]_0 = a, \quad [B] = x$$

$$[A] = [A]_0 - [B] = a - x, \quad [B]_{\infty} = [B]_{eq} = x_{eq}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x \quad \dots (1)$$

وعند الاتزان حيث $\frac{dx}{dt} = 0$ سيكون :

$$0 = k_1(a - x_{eq}) - k_{-1}x_{eq} \quad \dots (ب)$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K \quad \dots (ج)$$

وبما أن $[B]_{eq} = 13.28$ عندئذ : -

$$[A]_{eq} = [A]_0 - [B]_{eq} = 18.23 - 13.28 = 4.95$$

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{13.28}{4.95} = 2.68 \quad \text{وسيكون :}$$

ومن معادلة (ب) يمكننا أن نكتب :

$$k_{-1} = \frac{k_1(a - X_{eq})}{X_{eq}} \quad \dots (د)$$

والآن نعوض معادلة (د) في معادلة (أ) لنحصل على :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - \frac{k_1 x}{X_{eq}} (a - X_{eq}) = \frac{k_1 a}{X_{eq}} (X_{eq} - X)$$

وعند إجراء التكامل بين $x = 0$ عند $t = 0$ و $x = X$ عند $t = t$ فسوف

$$\frac{k_1 a t}{X_{eq}} = \ln \frac{X_{eq}}{X_{eq} - X} \quad \dots (هـ) \quad \text{نحصل على :}$$

$$\frac{k_1 a}{X_{eq}} = k_1 + k_{-1} \quad \text{كما إن معادلة (ب) يمكن ترتيبها بالشكل التالي :}$$

وهكذا تصبح معادلة (هـ) كما يلي :

$$t = \frac{2.303}{(k_1 + k_{-1})} \log \frac{X_{eq}}{X_{eq} - X}$$

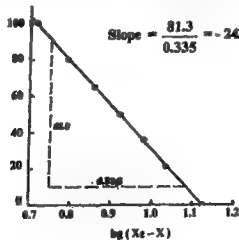
أو تكون :

$$t = \frac{2.303}{(k_1 + k_{-1})} \log X_{eq} - \frac{2.303}{(k_1 + k_{-1})} \log (X_{eq} - X) \quad \dots (و)$$

الآن نعد كتابة النتائج العملية بالشكل التالي :

t (min)	0	21	36	50	65	80	100
($X_{eq} - X$)	13.28	10.87	9.55	8.32	7.18	6.20	5.17
$\log (X_{eq} - X)$	1.123	1.036	0.980	0.920	0.856	0.792	0.714

نرسم بيانيًا بين t مقابل $\log (X_{eq} - X)$ وكما هو واضح كما يلي .



$$\frac{-2.303}{(k_1 + k_{-1})} = -243 \quad \text{أي أن :}$$

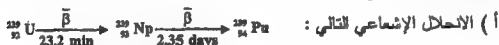
$$k_1 + k_{-1} = 9.48 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{K_1}{k_{-1}} = K = 2.68 \quad \text{وبما أن :}$$

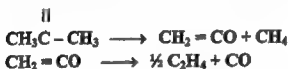
$$k_1 = 6.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, k_{-1} = 2.58 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad \text{عندئذ نحصل على :}$$

ثانياً : التفاعلات المتعاقبة : Consecutive Reactions :

إن ما يتميز به هذا النوع من التفاعلات هو أن المادة الناتجة من تفاعل ستدخل تفاعلاً آخر في نفس الوقت (مادة متفاعلة أخرى) ومن الأمثلة على هذه التفاعلات نذكر الآتي :



ب) التحلل المائي (بوجود حامض) لاسترات مثل ثنائي إيثيل سكينات .
حمض السكيتك $\xrightarrow{\text{H}^+}$ أحادي إيثيل سكينات $\xrightarrow{\text{H}^+}$ ثنائي إيثيل سكينات
ج) التحلل الحراري للأستون :
O



د) تفكك هيبوكلوريت الصوديوم في المحاليل القلوية :



ومن أجل متابعة هذا النوع من التفاعلات نأخذ أبسط حالة منه وهي عندما يكون التفاعل من الرتبة الأولى وغير متعاكس ، أي أن :



(إن كل من معاملات التفاعل أخذت على أساس تساوي واحد من أجل التبسيط) والآن نكتب معدلات التغير في تراكيز A , B , C كالآتي :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1 [A] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1 [A] - k_2 [B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_2 [B] \end{aligned} \right\} \dots (7)$$

ولنفترض أن المادة A هي الموجودة في البداية (عند الزمن $t = 0$)
وإن تركيزها هو $[A]_0$ في حين يكون $[B]_0 = 0$ و $[C]_0 = 0$
كما إن المعادلة الأولى من المعادلات التفاضلية الثلاث في (7)
بعد تكاملها سنكتب الآتي :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad \dots (8)$$

وعد تعويض المعادلة (8) في المعادلة الثانية من (7) نحصل على :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [B] \quad \dots (9)$$

وهذه هي معادلة تفاضلية خطية من الدرجة الأولى نذكر حلها
هنا مباشرة وهو :

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \dots (10)$$

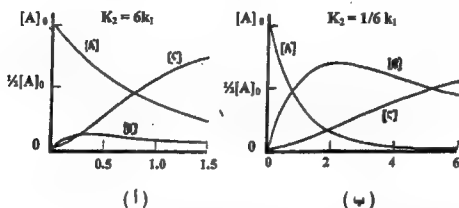
لما لإيجاد [C] فأبسط طريقة هي استخدام مبدأ حفظ المادة، فالحمد للكي
من المولات الموجودة سيكون ثابتاً مع الزمن ، أي أن :

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0 \quad \dots (11)$$

وعد التعويض عن [A] من معادلة (8) وعن [B] من معادلة (10)
في معادلة (11) سنحصل على :

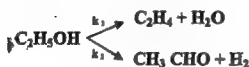
$$[C] = [A]_0 \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right] \dots (12)$$

وبعد إيجاد قيم $[A]$, $[B]$, $[C]$ رياضياً، يمكن تصوير التغير في التراكيز الثلاث مع الزمن بيانياً في الشكل التالي أدناه لقيمتين مختلفتين لـ k_1 و k_2 .

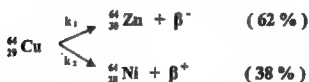


ثالثاً : التفاعلات المتوازية : Parallel Reactions :-

يتضمن هذا النوع من التفاعلات تفاعلاً أو تفكك مادة بأكثر من طريق واحد لتعطي نواتج متنوعة. فمثلاً نترتة الطولوين ممكن أن تكون في مواقع أورثو أو ميتا أو بارا وأيضاً يمكن سلب جزيئة ماء من الكحول وتكوين أوليفين أو سلب جزيئة هيدروجين وتكوين الديهايد .



وكذلك :



والآن نتابع هذا النوع من التفاعلات ونأخذ أبسط حالة حيث يوجد تفاعلان كل منهما من الرتبة الأولى وغير متعاكس $(A \rightarrow B, A \rightarrow C)$



(ومرة أخرى جعلنا المعاملات مساوية لواحد من أجل التبسيط)
ولهذا التفاعل نكتب تعابير المرح كما يلي :

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] - k_2[A] = -(k_1 + k_2)[A] \\
 \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] \\
 \frac{d[C]}{dt} &= k_2[A]
 \end{aligned} \right\} \quad \dots (14)$$

إن المعادلة الأولى في (14) سيكون حلها كما يلي :

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad \dots (15)$$

وبالنسبة للنتائج B نحل المعادلة الثانية في (14) :

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad \dots (16)$$

وعند فصل المتغيرات وإجراء التكامل لمعادلة (16) ونطبق

الشروط $[B]_0 = 0$ عند زمن $t = 0$ (نعمل هذا لحساب ثابت التكامل)
فم سوف نحصل على :

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad \dots (17)$$

وبنفس الطريقة يمكننا إيجاد [C] :

$$[C] = \frac{k_2 [A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad \dots (18)$$

أو يمكن استخدام معادلة حفظ المادة $[A] + [B] + [C] = [A]_0$

لإيجاد [C] .

إن نسبة معادلة (17) على معادلة (18) سيعطي عند أي زمن من التفاعل :

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} \quad \dots (19)$$

وهكذا فإن مقادير B , C المحصل عليها ستعتمد على السرع النسبية للتفاعلين المتوازيين والمقدار $\frac{[B]}{[C]}$ سيماعداً في تعيين $\frac{k_1}{k_2}$.
والآن لننظر في مثالنا أعلاه حول هذا النوع من التفاعلات ولكن مع وجود تفاعلات عكسية، مثل :



ويمكن أيضاً أن يتفاعل الناتج B ليعطي C وبالعكس، أي أن :



فلذا انتظرونا زمناً طويلاً $t = \infty$ فإن هذا النظام سيصل إلى حالة الاتزان وعندها سيتم تعيين النسبة $\frac{[B]}{[C]}$ بواسطة النسبة بين ثابتي الاتزان $\frac{k_1}{k_2}$.
للتفاعلات في معادلة (13) : أي أن عند زمن $t = \infty$ فإن :

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

هذه الحالة تسمى السيطرة الترموديناميكية **Control Thermodynamic**

للتواتج . وهنا فإن الناتج الذي له G° (الطاقة الحرة القياسية) الآن أكثر سالبية سيكون هو الناتج المفضل .

هذا من جهة ومن جهة أخرى، فعند المراحل البدائية من التفاعل يمكن إهمال للتفاعلات العكسية والتحولت بين الناتجين B , C .

وهنا يمكننا تطبيق معادلة (19) وإن هذه الحالة تدعى بالسيطرة الحركية **Control Kinetic** للتواتج .

فإذا كان ثابتا السرعة k_1 , k_2 للتفاعلات العكسية (معادلة (20)) وثابتا التحول k_3 , k_4 بين النواتج (معادلة (21)) جميعها أقل بكثير من k_1 , k_2 للتفاعلات نحو الأسام (معادلة (13)) عندئذ ستخضع النواتج لسيطرة حركية حتى في حالة استهلاك كل A تقريبًا. وغالبًا ما يحدث أن $1 \gg \frac{k_1}{k_2}$ وأن $1 \gg \frac{k_3}{k_4}$ لذا فإن B ستكون مفضلة حركيًا في حين ستكون C مفضلة ترموديناميكيًا . وعندئذ فإن المقدار النسبي للنواتج سيعتمد على كون وجود سيطرة حركية أو سيطرة ترموديناميكية .

التراخي (أو الاسترخاء) الكيميائي : Chemical Relaxation :-

في طريقة التراخي يسلط على نظام متزن تشويشًا أو اضطرابًا Perturbation صغيرًا بمقدوره تغيير ثابت الاتزان، ثم يترأخى النظام بعد هذا التشويش إلى موقع اتزان جديد .

وسرعة هذا التغير يمكن متابعتها. ولناخذ التفاعل الأساسي المتعاكس ذا الرتبة الأولى في كلا الاتجاهين التالي :



حيث للتفاعل الأمامي يكون $r_1 = k_1 [A]$ العكسي يكون $r_{-1} = k_{-1} [B]$ والآن لنفترض إننا أحدثنا تغييرًا مفاجئًا (أو اضطرابًا صغيرًا) في هذا النظام كرفع درجة حرارة مزيج التفاعل بصورة مفاجئة. فإن معدل التغير في تركيز A عند أي وقت بعد الارتفاع الحراري هو :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] + k_{-1} [B] \quad \dots (22)$$

وإذا رمزنا $[A]_{eq}$ و $[B]_{eq}$ للتركيزين الاتزاليين (عند درجة الحرارة الجديدة) لـ A , B على التوالي، وكذلك الرمز X لاختلاف Deviation التركيز [A] من قيمته عند الاتزان (أي أن: $X \equiv [A]_{eq} - [A]$) .

وعندئذ سيكون $-X = [B] - [B]_{eq}$ وكذلك
 $\frac{d[A]}{dt} = -\frac{dx}{dt}$ وستصبح معادلة (22) كالآتي :

$$-\frac{dX}{dt} = -k_1([A]_{eq} - X) + k_{-1}([B]_{eq} + X)$$

أو بعد ترتيبها تكون :

$$\frac{dX}{dt} = k_1[A]_{eq} - k_{-1}[B]_{eq} - X(k_1 + k_{-1}) \quad \dots (23)$$

وعند الاتزان يكون $\frac{d[A]}{dt}$ مساوياً لصفر وبذا نكتب معادلة (22) كما يلي :

$$0 = -k_1[A]_{eq} + k_{-1}[B]_{eq}$$

أو : $\dots (24)$

نعرض معادلة (24) في معادلة (23) ومنحصل على :

$$\frac{dX}{dt} = -X(k_1 + k_{-1}) \quad \dots (25)$$

وإذا عوضنا عن $(k_1 + k_{-1})$ بـ $\frac{1}{\tau}$ تصبح معادلة (25) بالصيغة التالية :

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{\tau} X \quad \dots (26)$$

وعند تكامل هذه المعادلة نحصل على :

$$X = X_0 e^{-t/\tau} \quad \dots (27)$$

حيث X_0 هي قيمة X مباشرة بعد رفع درجة الحرارة (عند زمن $t = 0$)

وبما أن : $X = [A]_{eq} - [A] = [B] - [B]_{eq}$ فإننا نستطيع إذن كتابة معادلة

(27) كالآتي :

$$[A] - [A]_{eq} = ([A]_0 - [A]_{eq}) e^{-t/\tau} \quad \dots (28)$$

(حيث أن الثابت τ يسمى زمن التراخي الكيميائي Chemical

Relaxation Time وهو الزمن اللازم لخفض الانحراف بمقدار $\frac{1}{e}$ عن قيمته

البدائية X_0 أي بكلمة أخرى أنه الزمن اللازم لجعل $\frac{X}{X_0}$ مساوية إلى $\frac{1}{e}$) .

وهكذا فإن عملية وصول أي من المواد إلى القيمة الجديدة للاتزان هي عملية من الرتبة الأولى بثابت سرعة مقدار $\frac{1}{\tau}$. هذه النتيجة تنطبق عندما يتعرض التفاعل الأساسي لاضطراب صغير من الاتزان (وبالطبع هذا لا يعني أن τ هي نفسها لجميع التفاعلات الأساسية، بل أنها تعتمد على معاملات التفاعل الأساسي) والآن لنأخذ المثال الآخر التالي :



وعند أي زمن بعد حدوث الاضطراب الصغير لهذا النظام يمكننا كتابة الآتي :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] + k_2[C] \quad \dots (29)$$

ويطبق نفس الطريقة المذكورة أعلاه، حيث نرمز X ليشير إلى انحراف التركيز من قيمته عند الاتزان الجديد، أي سيكون عندنا .

$$[A]_{eq} - [A] = X \quad \text{or} \quad [A]_{eq} - X = [A]$$

$$[B]_{eq} - [B] = X \quad \text{or} \quad [B]_{eq} - X = [B]$$

$$[C]_{eq} - [C] = -X \quad \text{or} \quad [C]_{eq} + X = [C]$$

وعندئذ يمكننا كتابة معادلة (29) بالصيغة التالية :

$$-\frac{dX}{dt} = -k_1([A]_{eq} - X)([B]_{eq} - X) + k_2([C]_{eq} + X)$$

وبعد ترتيبها تصبح :

$$\frac{dX}{dt} = k_1[A]_{eq}[B]_{eq} - k_2[C]_{eq} - Xk_1([A]_{eq} + [B]_{eq} + \frac{k_2}{k_1} - X) \quad \dots (30)$$

وعند الاتزان تكون $\frac{d[A]}{dt} = 0$ وبذا نحصل من معادلة (29) الآتي :

$$k_1[A]_{eq}[B]_{eq} = k_2[C]_{eq} \quad \dots (31)$$

نعوض معادلة (31) في معادلة (30) وسنتج لنا :

$$\frac{dX}{dt} = -Xk_1([A]_{eq} + [B]_{eq} + \frac{k_2}{k_1} - X) \quad \dots (32)$$

لقد أكدنا في البداية أن النظام يتعرض إلى اضطراب وهذا الاضطراب يكون صغيراً، لذا فإن الانحراف X للتركيز $[A]$ من قيمته عند الاتزان $[A]_{eq}$ هو صغير وإن $[A]_{eq} + [B]_{eq} \ll X$ وعلى هذا الأساس يمكننا إهمال X الموجودة داخل القوس في معادلة (32) لتصبح كالآتي :

$$\frac{dX}{dt} = -X \{ k_1 ([A]_{eq} + [B]_{eq} + k_1) \} \quad \dots (33)$$

أو نكتب بالصيغة التالية:

$$\frac{dX}{dt} = -X \left\{ \frac{1}{\tau} \right\} \quad \dots (34)$$

$$\frac{1}{\tau} = \{ k_1 ([A]_{eq} + [B]_{eq}) + k_1 \} \quad \text{حيث أن :}$$

(وإن $\frac{1}{\tau}$ هنا كما هو واضح تختلف عن تلك المعطاة سابقاً) .

إن حل معادلة (33) هو :

$$X = X_0 e^{-t/\tau} \quad \dots (35)$$

ويمكن أن نكتب بالشكل التالي :

$$[A] - [A]_{eq} = ([A]_0 - [A]_{eq}) e^{-t/\tau} \quad \dots (36)$$

تعريين :

حاول بنفسك لإثبات $\{ k_1 ([B]_{eq} + [C]_{eq}) + k_1 \}$ $\frac{1}{\tau}$ للتفاعل



تعتبر عملية رفع درجة حرارة النظام من العمليات المهمة في إحداث تغير مفاجئ لنظام في حالة اتزان . وإن إحدى الطرق المستخدمة في رفع درجة الحرارة هي تفريغ تيار كهربائي خلال النموذج (مطول التفاعل) الذي يضاف إليه أيونات ليكون موصلاً وباختيار مكثفات مناسبة يمكننا أن نتجز رفع حراري بين 5K إلى 10K في فترة زمنية بحدود 10^{-7} s . ولنوضح هذا التفرع الحراري بالمثال التالي :

مثال (2) :

مجموعة من المكثفات تقوم بتفريغ 50k V خلال محلول مائي حجمه 10cm^3 في فترة زمنية $20\mu\text{s}$. أحسب الارتفاع الحراري لأخذن مقاومة المحلول على أنها تساوي 40Ω والسعة المولارية Cm تساوي $78\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

الحل :

تعطى القدرة المبذورة (Dissipated Power) بشكل حرارة

$$\frac{1}{2} I^2 R = \frac{1}{2} \frac{V^2}{R} \quad \text{بالعلاقة التالية :}$$

(حيث V هي الفولتية أو فرق الجهد و I التيار و R المقاومة) . وفي زمن τ فإن القدرة المبذورة ستكون .

$$\omega_r = \frac{1}{2} \frac{V^2}{R} \tau = \frac{1}{2} \frac{(50 \times 10^3 \text{ volt})^2}{40 \Omega} (20 \times 10^{-6} \text{ s}) = 625 \text{ J}$$

أما كمية الماء الموجودة عندنا في هذا المثال فهي $\frac{10}{18} \text{ mol}$.

أما السعة الحرارية C فهي تساوي السعة المولارية C_m مضروبة بعدد المولات (n) الموجودة ، أي أن :

$$C = nC_m = \frac{10}{18} \text{ mol} (78 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 43.3 \text{ JK}^{-1}$$

والآن نستخدم العلاقة التالية لإيجاد الارتفاع الحراري ΔT :

$$\Delta T = \frac{\omega_r}{C} = \frac{625 \text{ J}}{43.3 \text{ JK}^{-1}} = 14.4 \text{ K}$$

إن أحد التطبيقات المهمة لطريقة الارتفاع الحراري المفاجئ المذكورة

أعلاه هو تعيين سرعة التفاعل المبين في المثال الحسابي التالي :

مثال (3) :

تم قياس زمن التلاخي للتفاعل التالي :



وكان يساوي $36\mu s$ عند درجة حرارة $250C$ أوجد k_1

الحل :

إن هذا التفاعل له صيغة التفاعل السابق الذي تطرقنا له

وهو $A + B \rightleftharpoons C$ وبذا سنستخدم معادلتى (34) , (31) :

$$\tau^{-1} = k_1 ([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq}) + k_{-1}, k_1 [H_2O]_{eq} = k_1 [H^+]_{eq} [OH^-]_{eq}$$

وبتوحيد هاتين المعادلتين نكتب الناتج التالي :

$$\tau^{-1} = k_1 ([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq}) + \frac{k_1 [H^+]_{eq} [OH^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq}}$$

وعند استخدام $[H^+]_{eq} = [OH^-]_{eq}$ يمكننا أن نكتب الآتي :

$$\tau^{-1} = k_1 \left(2 [H^+]_{eq} + \frac{[H^+]_{eq}^2}{[H_2O]_{eq}} \right)$$

وعند استخدام :

$$[H^+]_{eq} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, [H_2O]_{eq} = 55.5 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\frac{1}{36 \times 10^{-6} s} = k_1 \left(2 \times 10^{-7} + \frac{(1.0 \times 10^{-7})^2}{55.5} \right) \quad \text{عندئذ :}$$

$$k_1 = 1.4 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{ومنها نحصل على } k_1 :$$

جزئية التفاعل : The Reaction Molecularity :-

لقد أسميناه سابقاً التفاعل الكيميائي الذي يتم بخطوة واحدة بالتفاعل الأولى أو

الأساسي ، Elementary Reaction وهناك العديد من التفاعلات الكيميائية تتم

بعده خطوات أو تفاعلات أساسية وإن مجموع هذه الخطوات الأساسية يشكل ما هو

معروف بميكانيكية التفاعل .

إن عدد الجزيئات التي تتفاعل في الخطوة الأساسية يعرف بجزيئية التفاعل

(أو بصورة أدق بجزيئية التفاعل الأساسي) وعندئذ لا يمكننا استخدام جزيئية

التفاعل لوصف التفاعلات التي تتم بعدة خطوات أساسية والآن إذا كان التفاعل الأساسي يشتمل على جزيئة واحدة ($A \rightarrow \text{Products}$) فإن التفاعل هو أحادي الجزيئة **Unimolecular Reaction** .

وللتفاعلات الأساسية $A + B \rightarrow \text{Products}$ و $2A \rightarrow \text{Products}$ هي ثنائي الجزيئة **Bimolecular** في حين تعرف التفاعلات الأساسية $3A \rightarrow \text{Products}$ و $2A + B \rightarrow \text{Products}$ و $A + B + C \rightarrow \text{Products}$ تفاعلات ثلاثية الجزيئة **Trimolecular** (أو **Termolecular**) ولا يعرف عن وجود تفاعل أساسي يتضمن أكثر من ثلاثة جزيئات .

والآن لننظر في التفاعل الأساسي الثنائي الجزيئة $A + B \rightarrow \text{Products}$ حيث يمكن أن كون A , B جزيئين متشابهتين أو مختلفتين. وعلى الرغم من أن ليس جميع التصادمات بين A , B يمكنها أن تؤدي إلى تكوين للناتج **Products** .

إلا أن سرعة التفاعل بوحدة الحجم (r) تتناسب طرديًا مع Z_{AB} (حيث Z_{AB} هو عدد التصادمات بين A , B بالثانية بوحدة الحجم) وبما أن Z_{AB} (لغاز مثالي) تتناسب طرديًا مع حيث أن $\frac{N_A}{V} \cdot \frac{N_B}{V}$ حيث أن $\frac{N_A}{V}$ هو عدد الجزيئات (N_A) للغاز A بوحدة الحجم (V) .
وعندئذ فإن r تتناسب طرديًا من $\frac{N_A}{V} \cdot \frac{N_B}{V}$

$$\frac{N_A}{V} \cdot \frac{N_B}{V} - N^2 \frac{n_B}{V} \cdot \frac{n_A}{V} = N^2 [A] [B] \quad \text{وبما أن :}$$

(حيث N هو عدد أفوجادرو n_A عدد مولات المادة A) . عندئذ وبعد تسمية ثابت التناسب بـ k فإن $r = k [A] [B]$ وبطريقة مشابهة فإنه لتفاعل أساسي غازي ثلاثي الجزيئة تكون r متناسبة مع $[A] [B] [C]$ ولتفاعل أحادي الجزيئة يكون $r = k [A]$.

وخلصة لما ذكرناه أعلاه ، نكتب لتفاعل أساسي في أنظمة مثالية قسانون

$$r = k [A]^a [B]^b \quad \text{كالآتي : } aA + bB \rightarrow \text{Products}$$

حيث $a + b$ تساوي 1 أو 2 أو 3 .

وقبل أن نترك هذا الموضوع ، نود أن نضيف هنا العلاقة بين ثابت

الاتزان لتفاعل أساسي متعاكس وسرعتي التفاعل نحو الأمام (r_1) والعكسي (r_{-1})
(ولنأخذ التفاعل الأساسي المتعاكس (في نظام مثالي) التالي :-



لهذا التفاعل نكتب :

$$r_1 = k_1 [A]^a [B]^b \quad r_{-1} = k_{-1} [C]^c [D]^d$$

وعند الاتزان يكون $(r_1)_{eq} = (r_{-1})_{eq}$ ، أي أن :

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \dots (38)$$

وبما أن ثابت الاتزان K_c (وضعا الرمز السفلي c لتشير إلى ثابت

الاتزان بدلالة التركيز وليس المعامل c في معادلة (37)) يساوي الكمية في

الجهة اليمنى من معادلة (38) ، لذا سيكون :

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \dots (39) \quad (\text{لتفاعل أساسي})$$

وإذا كان $k_1 \gg k_{-1}$ فإن $K_c \gg 1$ وإن موقع الاتزان سيكون لصالح

تكوين النواتج .

والآن إذا كان التفاعل الأساسي في معادلة (37) هو لنظام غير

مثالي، عندئذ نكتب :

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= k_1 Y (a_A)^a (a_B)^b \\ r_{-1} &= k_{-1} Y (a_C)^c (a_D)^d \end{aligned} \right\} \quad \dots (40)$$

حيث a_A هي فعالية المادة A، أما Y فهي دالة غير محددة تعتمد على

درجة الحرارة والضغط والتركيز. وعندئذ عند الاتزان يكون $r_1 = r_{-1}$ وإن ثابت

الاتزان K_a (الرمز السفلي a يشير إلى أن ثابت الاتزان هو بدلالة الفعاليات

$$K_a = \frac{k_{-1}}{k_1} \quad \text{: يعطي بـ : Activities}$$

(حيث تختصر Y من البسط والمقام) .

وهكذا لمحول غير مثالي فلإن السرعة للتفاعل



$$r = k^{\infty} Y (\gamma_A [A])^a (\gamma_B [B])^b \equiv k_{app} [A]^a [B]^b \quad \dots (41)$$

حيث γ هي معامل الفعالية، أما k_{app} فهو ثابت السرعة الظاهري

$k_{app} = k^{\infty} Y (\gamma_A)^a (\gamma_B)^b$. ويعرف على أنه : Apparent Rete Contant

b) وإن k^{∞} هو ثابت السرعة عند التخفيف اللانهائي .

وإن سبب وجوده يرجع إلى أنه لمحول عند التخفيف اللانهائي فلإننا ننصل

إلى السلوك المثالي وإن r يتماوى $[A]^a [B]^b$. لأن معاملات الفعالية

يتماوى واحدًا وأيضًا Y ستكون واحدًا، لذلك فلإن ثابت السرعة الحقيقي k^{∞} يمكن

تعيينه بقياس k_{app} كدالة للتركيز ومن ثم توصيل الخط البياني إلى التخفيف

اللانهاى، وحالما نحصل على k^{∞} فلإن Y تحسب من :

$$Y = \frac{k_{app}}{k^{\infty} (\gamma_A)^a (\gamma_B)^b}$$

الباب الخامس

ميكانيكية التفاعل

الباب الخامس

" ميكانيكية التفاعل "

(Reaction Mechanism)

إن قانون السرعة **Rate Low** الملحوظ (المحصل عليه عملياً) لتفاعل ما يساهم في إعطاء معلومات مهمة عن ميكانيكية ذلك التفاعل. وميكانيكية التفاعل كما ذكرنا سابقاً هي عبارة عن مجموع خطوات التفاعل التي تشترك فيه الجزيئات أو الذرات أو الأيونات أو الجذور الحرة المؤدية إلى إعطاء النواتج النهائية للتفاعل .

وكلما زاد عدد الخطوات في الميكانيكية زاد التعقيد في قانون السرعة الناتج .

وفي الكثير من الحالات يكون من غير الممكن إيجاز عمليات التفاعل لمثل هذه القوانين من دون بعض الافتراضات أو التقريبات . ولهذا الغرض توجد طريقتان تقريبتان هما :

1- طريقة الخطوة المحددة للسرعة **Rate - Determining - Step**

. **Approximation**

2- طريقة الحالة المستقرة (حالة الاطراد) **Steady - State**

. **Approximation**

أولاً : طريقة الخطوة المحددة للسرعة :-

في الطريقة التقريبية الأولى يفترض أن ميكانيكية التفاعل تتضمن خطوة واحدة (أو أكثر) متماكسة تبقى قريبة من الاتزان طيلة معظم التفاعل ، هذه تكون متبوعة بخطوة بطيئة نسبياً تحدد سرعة التفاعل ، والتي هي بدورها تكون متبوعة

بخطوة (أو أكثر) سريعة (ملاحظة : في حالات خاصة ممكن أن لا يوجد خطوات متعاكسة قبل الخطوة المحددة للسرعة أو قد لا يوجد خطوة (أو أكثر) سريعة بعد الخطوة المحددة للسرعة ولذاخذ التفاعل التالي وسوف ننظر في الميكانيكية المكونة من تفاعلات أساسية أحادية الجزيئة :



ونفترض أن الخطوة الثانية (أي $B \rightleftharpoons C$) هي الخطوة البطيئة المحددة لسرعة التفاعل. وحتى يكون افتراضنا هذا ممكناً يجب أن يكون $k_2 \gg k_{-1}$ أن سرعة $C \rightarrow B$ البطيئة بالمقارنة مع $B \rightarrow A$ سيضمن انتقال معظم جزيئات B عكسياً إلى A وتبعاً لذلك فإن الجزء الأول ($A \rightleftharpoons B$) في المعادلة (1) سيبقى قريباً من الاتزان .

وبالإضافة فإن الخطوة $B \rightarrow C$ المحددة للسرعة هي التي تسيطر على معدل السرعة للتفاعل الكلي (لاحظ أنه في هذه الخطوة لن يوجد اتزان وذلك لأن $k_2 \gg k_3$) وبالنسبة للتفاعل نحو الأمام $A \rightarrow D$ نفترض أيضاً $[C] \gg [B]$ (أي أن معدل تكون C أكبر بكثير من معدل تكون B) وخلال المراحل المبكرة من التفاعل ، فإن تركيز C هو قليل بالمقارنة مع تركيز B وهذا الشرط سوف يبقى نافذة المفعول .

وهكذا سنهمل التفاعل العكسي في الجزء الثاني ($B \rightleftharpoons C$) من معادلة (1) وطالما نحن قد أخذنا الجزء الثاني على اعتبار أنه غير متعاكس فليس مهماً أن تكون الخطوة (أو الخطوات) السريعة التي تأتي بعده متعاكسة أو غير متعاكسة .

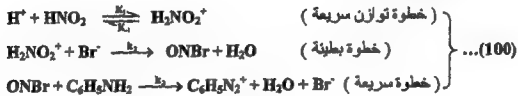
إن سرعة التفاعل العملية ستعتمد فقط على التوازنات التي تسبق الخطوة المحددة لسرعة التفاعل وعلى الخطوة المحددة لسرعة التفاعل نفسها . ولذاخذ للتفاعل المجفز بـ Br^- التالي :



أما قانون السرعة المقامة عملياً هو :

$$r = k [\text{H}^+] [\text{HNO}_2] [\text{Br}^-] \quad \dots (3)$$

أما الميكانيكية المقترحة فهي :



(الخطوة البطيئة) (أي الخطوة الثانية) هي الخطوة المحددة لاسرعة

(التفاعل) وبما أن $k_2 \gg k_3$ فإنه يمكننا أخذ $\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]}{dt}$ مساوياً إلى معدل

تكون ONBr في الخطوة الثانية ، وعندئذ فإن :

$$r = k_2 [\text{H}_2\text{NO}_2^+] [\text{Br}^-] \quad \dots (5)$$

حيث يسمى H_2NO_2^+ بالمركب الوسيطى Intermediate للتفاعل . وبقي

علينا الآن أن نعر عن r بدلالة المركبات المتفاعلة والناجمة. ولناخذ الجزء الأول

القريب من الاتزان في معادلة (4) نحصل على :

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{H}_2\text{NO}_2^+]}{[\text{H}^+][\text{HNO}_2]}$$

$$[\text{H}_2\text{NO}_2^+] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) [\text{H}^+] [\text{HNO}_2] \quad \dots (6) \quad \text{أو :}$$

نعوضها في معادلة (5) لينتج لنا :

$$r = \left(\frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} \right) ([\text{H}^+] [\text{HNO}_2] [\text{Br}^-]) \quad \dots (7)$$

وهي في توافق مع معادلة (3) ، وما دام $k = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} = k_0 k_3$ فإن

ثابت السرعة الملحوظ k يحتوي على ثابت الجزء الأول من معادلة (4) وثابت

سرعة الخطوة الثانية (المحددة لسرعة التفاعل) ونلاحظ أيضًا من معادلة (7)
أن سرعة التفاعل الكلي تساوي سرعة الخطوة المحددة لسرعة التفاعل .

ثانيًا : طريقة الحالة المستقرة :

إن التعبير حالة مستقرة هنا لا يتضمن لئران بأي حال من الأحوال وما هو
[أ] تعبير عن الوصول إلى حالة تكون فيها تركيز المواد الوسيطة ثابتًا بالرغم من
أن هناك تحول المواد المتفاعلة باستمرار إلى النواتج .

وتتضمن عادة ميكانيكية التفاعل المتعدد الخطوات على مركب وسطي
(أو أكثر) لا يظهر في معادلة التفاعل النهائية. وغالبًا تكون هذه المواد
الوسيطية فعالة جدًا وبذا فهي لا تتجمع بمقادير تذكر خلال التفاعل . وهذا
يعني أن التركيز [X] للمركب الوسيط X هو أقل بكثير من التركيز [R] للمواد
المتفاعلة R والتركيز [P] للمواد الناتجة P خلال معظم التفاعل .

وبفرض أن التركيز [X] يبدأ عن صفر ويرتفع إلى ذروته $[X]_{\max}$ ثم
ينخفض مرة ثانية إلى صفر. وعندما يبقى التركيز [X] صغيرًا خلال التفاعل فإن
 $[X]_{\max}$ سيكون صغيرًا أيضًا بالمقارنة مع $[R]_{\max}$ ، $[P]_{\max}$.

وإن المنحنيات لـ [R] ، [X] ، [P] مقابل الزمن يمكن توضيحها كما
يلي ، حيث أن المواد المتفاعلة R هي A والمركب الوسيط X هو B أما الناتجة
P فهي C . ونلاحظ أن ميل (Slope) المنحني B أقل بكثير مما للمنحنيين
A ، C وهذا يعني أن :

$$\frac{d[X]}{dt} \ll \frac{d[R]}{dt} , \quad \frac{d[X]}{dt} \ll \frac{d[P]}{dt}$$

وعلى هذا الأساس سيكون جعل $\frac{d[X]}{dt} = 0$ تقريبًا مقبولًا لكل مادة
وسيطية فعالة. وهذا هو تقريب الحالة المستقرة .

وانطبق هذه الطريقة على الميكانيكية المعطاة في معادلة (4)
أخذين H_2NO_2^+ كمركب وسطي فعال وأيضاً نتغلب عن الافتراض
السابق حول كون الجزء الأول من معادلة (4) هو قريب
من الاتزان .

كما إن معدل سرعة التفاعل نجده في معادلة (5) ، أما التركيز H_2NO_2^+
فيمكن إيجاد كالتالي :

$$\frac{d[\text{H}_2\text{NO}_2^+]}{dt} = 0 = k_1 [\text{H}^+][\text{HNO}_2] - k_{-1} [\text{H}_2\text{NO}^+] - k_2 [\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-]$$

ومنها نحصل على :

$$[\text{H}_2\text{NO}_2^+] = \frac{k_1 [\text{H}^+][\text{HNO}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{Br}^-]} \quad \dots (8)$$

نعوض عن $[\text{H}_2\text{NO}_2^+]$ من معادلة (8) في معادلة (5)
لنحصل على :

$$r = \frac{k_1 k_2 [\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]}{k_{-1} + k_2 [\text{Br}^-]} \quad \dots (9)$$

وهي معادلة السرعة المتوقعة من قبل طريقة الحالة المستقرة .

ومن أجل الحصول على توافق مع قانون السرعة العملي المعطى في
معادلة (3) يتطلب هذا إضافة الافتراض آخر هو أن $k_1 \gg k_2 [\text{Br}^-]$ وفي هذه
الحالة ستختزل معادلة (9) إلى الصيغة المعطاة في معادلة (9) إلى الصيغة
للمعطاة في معادلة (7) .

إن هذا الافتراض الأخير يعني أن معدل سرعة رجوع H_2NO_2^+ إلى
 HNO_2 , H^+ هي أكبر بكثير من معدل سرعة تفاعله مع Br^- (وهو الشرط لجعل
الجزء الأول (أو الخطوة الأولى) من معادلة (4) قريبة من الاتزان كما هو
الحال في طريقة الخطوة المحددة للسرعة) .

كما إن طريقة الحالة المستقرة تعطي عادة قوانين سرع أكثر تعقيداً مما تعطيه طريقة الخطوة المحددة للسرعة .

أما الآن فنعرض بعض القواعد التي تساعدنا في إيجاد الميكانيكية المنسجمة مع قانون السرعة العملي (وإن القواعد من واحد إلى خمسة هي ممكنة التطبيق مع طريقة الخطوة المحددة للسرعة) وكما يلي :

القاعدة الأولى:

إذا كان قانون السرعة هو : $r = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} + \dots [L]^{\lambda}$ (حيث λ, β, α هي أعداد صحيحة موجبة)

فإن التركيب الكلي Total Composition للمواد المتفاعلة في الخطوة المحددة للسرعة هي :



إن تحديد التركيب الكلي للمواد المتفاعلة يعني تحديد العدد الكلي للذرات المتفاعلة من كل نوع والشحنة الكلية الموجودة على المواد المتفاعلة، وعلى أية حال فإن الأنواع الحقيقية التي تتفاعل في الخطوة المحددة للسرعة لا يمكن الاستدلال عليها من قانون السرعة .

ولنأخذ التفاعل الغازي التالي لتوضيح هذه القاعدة :



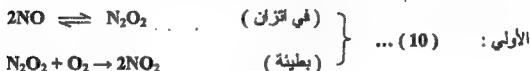
أما قانون السرعة العملي لهذا التفاعل هو :

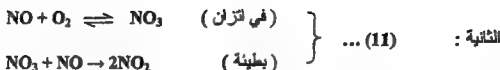
$$r = k [NO]^2 [O_2]$$

والآن إذا افترضنا ميكانيكية فيها خطوة محددة للسرعة، فإن التركيب الكلي المتفاعل للخطوة المحددة للسرعة (وفقاً للقاعدة أعلاه) هو :



وندون أننا الميكانيكيات الممكنة لهذا التفاعل كالاتي :





إن جميع الميكانيكيات المنكورة أعلاه تعطي التركيب الكلي N_2O_4 في الخطوة البطيئة المحددة للسرعة .

القاعدة الثانية :

إذا كان قانون السرعة: $r = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta \dots [\text{L}]^\lambda / [\text{M}]^\mu [\text{N}]^\nu \dots [\text{R}]^\rho$... (11)
(حيث أن: $\alpha, \beta, \dots, \lambda, \mu, \nu, \dots, \rho$ هي أعداد صحيحة موجبة) .
فإن التركيب الكلي للمواد المتفاعلة في الخطوة المحددة للسرعة هو :

$$\alpha \text{A} + \beta \text{B} + \dots + \lambda \text{L} - \mu \text{M} - \nu \text{N} - \dots - \rho \text{R}$$

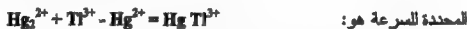
وإضافة إلى ذلك تظهر μM , νN , ... , ρR كناتج في التوازنات التي تسبق الخطوة البطيئة المحددة للسرعة وهذه المواد لا تدخل في الخطوة المحددة للسرعة. (ملاحظة: تعتبر القاعدة 1 حالة خاصة من القاعدة 2 هذه، فيها تكون $\mu = \nu = \dots = \rho = 0$ ولناخذ التفاعل التالي في المحلول المائي مثلاً لنا :



الذي يمتلك قانون السرعة الآتي :

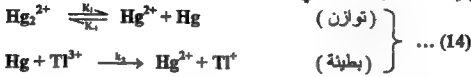
$$r = k \frac{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} \quad \dots (13)$$

والآن وفقاً لهذه القاعدة، فإن التركيب الكلي للمواد المتفاعلة في الخطوة



إن Hg^{2+} هو ليس مادة متفاعلة في الخطوة البطيئة المحددة للسرعة وإنما هو ناتج في الاتزان الذي يسبق تلك الخطوة البطيئة .

إن الميكانيكية الممكنة لهذا المثال هي :



إن الخطوة البطيئة في معادلة (14) هي التي تحدد سرعة التفاعل

وبذا فإن :

$$r = k_2 [\text{Hg}] [\text{Ti}^{3+}] \quad \dots (15)$$

إن المركب الوسيط هنا هو Hg ولإيجاد تركيزه نستخدم شرط التوازن في

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}] [\text{Hg}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \quad \text{أي أن : (14) معادلة}$$

ومنها نحصل على :

$$[\text{Hg}] = \frac{k_{-1} [\text{Hg}_2^{2+}]}{k_1 [\text{Hg}^{2+}]} \quad \dots (16)$$

نعوض عن [Hg] من معادلة (16) في معادلة (15) ينتج لنا :

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{Ti}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} \quad \dots (17)$$

التي هي في توافق مع معادلة (13)

وبخصوص هذا المثال نود أن نعلق بعض الشيء على قانون السرعة

المشار إليه في معادلة (13) .

ففي بداية التفاعل (حيث تركيز الناتج Hg^{2+} يساوي

صفر) يعطي هذا القانون : $r = \infty$ وبذا فإن معادلة (13) غير

صحيحة عند بداية التفاعل .

والآن عندما قمنا باستنتاج معادلة (17) المماثلة لمعادلة (13)

استخدمنا علاقة الاتزان المشار إليها في معادلة (16) .

وعندئذ فإن معادلة (17) أو (13) تكون صحيحة فقط لأوقات بعد الوصول للتوازن : $Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg$ ولكن في نفس الوقت إن الوصول إلى الاتزان يكون سريعًا بالمقارنة مع الخطوة الثانية البطيئة المحددة للمرة لذلك فإن انحراف من المعادلة (13) خلال الفترات الأولى من التفاعل لا يكون له تأثير يذكر على حركية التفاعل الملحوظة .

القاعدة الثالثة :

إذا كانت رتبة التفاعل نسبة إلى المذيب (S) غير معروفة فإن التركيب الكلي للمواد المتفاعلة في الخطوة المحددة للسرعة هي :



حيث أن قانون السرعة هو نفسه المعطى في القاعدة 2 أما X

فيمكن أن تأخذ القيم : $0, \pm 1, \pm 2, \dots$

فمثلاً: يمتلك التفاعل التالي في المحلول المائي :



قانون السرعة التالي : $r = k [H_3AsO_4] [I^-] [H^+]$

حيث رتبة التفاعل نسبة إلى الماء فهي غير معروفة .

وإن فإن التركيب الكلي للمواد المتفاعلة في الخطوة المحددة لـسرعة



إن لـ X قيمة لـ X أقل من (2 -) سيعطي عندئذ سائلاً لذرات

الهيدروجين لذلك ستكون $X \geq 2$ وإن التركيب الكلي المتفاعل في

الخطوة المحددة للسرعة سيحتوي على ذرة واحد As وذرة واحد I وذرتين على الأقل لأوكسجين .

القاعدة الرابعة :

إذا احتوى قانون السرعة على العامل $[A]^{1/2}$ فإن الميكانيكية سوف تتضمن انفصال جزيئة A إلى نوعين من المواد قبل الخطوة المحددة لـ سرعة التفاعل ومثلاً على ذلك هو التفاعل المحفز بـ H^+ حيث أن مصدر H^+ هو تأين حامض الخليك :

$$CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^-$$

ولنفترض أن الخطوة المحددة لـ سرعة التفاعل هي : $H^+ + B \rightarrow C + D$ حيث يعاد تكوين المحفز H^+ في خطوة سريعة لاحقة .

وهكذا يكون : $r = k [H^+] [B]$ وطالما أن H^+ يعاد تكوينه فإن تركيزه سيبقى ثابتاً خلال التفاعل، وإذا رمزنا لثابت تفكك حامض الخليك بالرمز K_{dis} فعندئذ نكتب :

$$K_{dis} = \frac{[H^+] [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]}$$

(حيث أن : $[H^+] = [CH_3COO^-]$)

$$[H^+] = k_{dis}^{1/2} [CH_3COOH]^{1/2}$$

وعندئذ نحصل منها :

$$r = k K_{dis}^{1/2} [CH_3COOH]^{1/2} [B]$$

وسيكون قانون السرعة :

إن الرتب بأنصاف أعداد تظهر عادة في التفاعلات المتسلسلة وعادة لا تطبق طريقة الخطوة البطيئة المحددة للسرعة على هذا النوع من التفاعلات، ولكن مع ذلك فإن الرتب بأنصاف أعداد تنتج من انفصال في الجزيئة (وعادة تكون الخطوة الأولى في التفاعل المتسلسل) .

القاعدة الخامسة :

إذا كان معامل المادة المتفاعلة يتجاوز رتبها في قانون السرعة فإنه يجب أن يوجد خطوة واحدة (على الأقل) بعد الخطوة البطيئة المحددة للسرعة، فمثلاً في التفاعل المعطى في معادلة (2) حيث الرتبة نسبة إلى $C_6H_5NH_2$ هي صفر

في قانون السرعة المعطي في معادلة (3) بوضوح نحتاج إلى خطوة فيها
 $C_6H_5NH_2$ كمادة متفاعلة تأتي بعد الخطوة المحددة للسرعة .

القاعدة السابعة :

إن قانون السرعة الذي يحتوي على مجموع من الحدود في المقام
يشير إلى ميكانيكية حاوية على مركب وسطي واحد (أو أكثر) فعال،
التي لها تطبق طريقة الحالة المستقرة والمثال على هذه القاعدة هو نفسه
المعطي في معادلة (9) .

الباب السادس

التفاعلات المتسلسلة

الباب السادس

" التفاعلات المتسلسلة "

(Chain Reactions)

يتضمن التفاعل التسلسلي على سلسلة من الخطوات التي تستهلك فيها مادة وسيطة فعالة وتتحول مواد متفاعلة إلى النواتج ومن ثم يعاد تكوين المادة الوسيطة للفعالة لأن إعادة تكوين المادة الوسيطة الفعالة سيساعد في استمرار إعادة هذه الدورة مكونة التفاعلات المتسلسلة .

ولنأخذ للتفاعل التسلسلي التالي مثالاً لنا : $H_2 + Br_2 = 2HBr$

وقد وجد بأن قانون السرعة التجريبي للتفاعل الغازي السابق عند مدى حراري بين 500K إلى 1500K هو :

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'[HBr]/[Br_2]} \quad \dots (1)$$

وبما أن $a = 2$ لـ HBr لذا قد أدخلنا العامل $\frac{1}{2}$ في المعادلة (1)
ليعبر عن $\frac{1}{a}$.

أما الثابت k' فقد وجد بأنه 0.12 ويعتمد قليلاً على درجة الحرارة وعند المراحل المبكرة من للتفاعل فإن $1 \ll \frac{[HBr]}{[Br_2]}$ وهكذا فإن الحد الثاني في مقام معادلة (1) يمكن إهماله وعندئذ نكتب :

$$r \approx [H_2][Br_2]^{1/2} \quad ([HBr] \ll [Br_2]) \quad \text{وعندما يكون :}$$

كما أن وجود $[Br_2]^{1/2}$ في قانون السرعة يبين لنا بأن الميكانيكية تتضمن انفصلاً لجزيئة Br_2 (راجع القاعدة الرابعة) .

إن جزيئة البروم يمكن أن تنفصل لتعطي ذرتي بروم فقط. وعندئذ تتحد ذرة بروم مع H_2 لتنتج HBr وذرة هيدروجين .

إن كل ذرة هيدروجين ناتجة يمكنها عندئذ أن تتفاعل مع Br_2 لتؤدي إلى تكوين HBr وذرة بروم. وبذلك يعاد تكوين المادة الوسطية الفعالة (وهي هنا تكون ذرة البروم) وإذن ستكون الميكانيكية المقترحة لهذا التفاعل كالاتي :



في الخطوة 1 (التفاعل نحو الأمام) تتصادم الجزيئة Br_2 مع أي جسم (M) لتكتسب طاقة بواسطتها تنفكك إلى ذرتين من البروم .

أما الخطوة (1 -) فهي التفاعل العكسي التي تتحد فيه ذرتا البروم لتكوين الجزيئة Br_2 أما M فيعمل على حمل طاقة للرابطة المتحررة .

وتسمى الخطوة 1 بخطوة شروع السلسلة Chain - Initiation Step لأنها تولد حامل السلسلة Chain-Carrier الفعال (Br) في حين تعرف الخطوة 1- بخطوة إنهاء السلسلة Chain-Termination Step لأنها تزيل ذرات البروم .

ونلاحظ في الخطوتين 2,3 من السلسلة في (2) أن استهلاك Br سيعمل على تحويل H_2 و Br_2 إلى HBr وكذلك يعاد توليد Br وبذا تدعي هاتان الخطوتان بخطوتي انتشار السلسلة Chain-Propagation .

أما الخطوة (2 -) أي : $HBr + H \rightarrow Br + H_2$ فهي خطوة مائعة Inhibiting Step حيث فيها يتم تفكك HBr وبالتالي ستخفz r . والآن من أجل الحصول على قانون السرعة من الميكانيكية المعطاة في معادلة (2) يجب إيجاد معدل تكوين HBr

(حيث يتكون HBr في الخطوة 3,2 ويسـزل في
الخطوة 2 -) وكالآتي :

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] - k_{-2} [\text{HBr}] [\text{H}] \dots (3)$$

هذه المعادلة تحوي جذرين حريين وسطين هما H و Br (وهما حاملان
السلسلة) نطبق طريقة الحالة المستقرة لهذين النوعين الوسطيين وكالآتي :

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] - k_{-2} [\text{HBr}] [\text{H}] - k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] \dots (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 = & 2k_1 [\text{Br}_2] [\text{M}] - 2k_{-1} [\text{Br}]^2 [\text{M}] - k_2 [\text{Br}] [\text{H}_2] \\ & + k_{-2} [\text{HBr}] [\text{H}] + k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2] \dots (5) \end{aligned}$$

وإذا جمعنا معادلتا (4) , (5) ينتج لنا :

$$0 = 2k_1 [\text{Br}_2] [\text{M}] - 2k_{-1} [\text{Br}]^2 [\text{M}]$$

ومنها نحصل على :

$$[\text{Br}] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} \dots (6)$$

نعوض معادلة (119) في معادلة (117) لنحصل على :

$$0 = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] - k_{-2} [\text{HBr}] [\text{H}] - k_3 [\text{H}] [\text{Br}_2]$$

ومنها نحصل على :

$$\begin{aligned} [\text{H}] &= \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}{k_{-2} [\text{HBr}] + k_3 [\text{Br}_2]} \\ &= \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{-1/2}}{K_2 + k_{-2} [\text{HBr}] / [\text{Br}_2]} \dots (7) \end{aligned}$$

وإذا عوضنا عن $[Br]$ من معادلة (6) وعن $[H]$ من معادلة (120) .
في معادلة (3) فسوف نحصل على النتيجة المطلوبة وكالاتي :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2 [H_2] \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} + \{ k_3 [Br_2] - k_2 [HBr] \} \left\{ \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [H_2] [Br_2]^{-1/2}}{K_2 + k_{-2} [HBr] / [Br_2]} \right\}$$

وبعد إجراء بعض العمليات الجبرية البسيطة نترتب هذه المعادلة لتصبح بالشكل التالي :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [H_2] [Br_2]^{-1/2}}{1 + \left(\frac{k_{-2}}{k_2} \right) [HBr] / [Br_2]} \quad \dots (8)$$

أو نكتب بالشكل التالي :

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k [H_2] [Br_2]^{1/2}}{1 + k' [HBr] / [Br_2]}$$

حيث :

$$k' = \left(\frac{k_{-2}}{k_2} \right) , \quad k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2}$$

وهذه المعادلة هي في توافق مع قانون السرعة العملي التجريبي (1) ويمكن بدء التفاعل المتسلسل بعدة طرق، من بينها الطريقة الحرارية، حيث يسخن مزيج التفاعل لدرجة حرارية عندها تمتلك بعض التصادمات بين Br_2 ، M (في مثالنا أعلاه) طاقة حركية تكفي لتفكيك جزيئة Br_2 إلى حامل للسلسلة Br .

ويمكن استخدام الطريقة الكيميائية الضوئية **Photochemical Method**

ليبدء تفاعل $H_2 - Br_2$ وذلك بامتصاص ضوء بمقدوره تفكيك Br_2 إلى $2Br$.

وهناك ثمة طريقة أخرى تتم بإضافة مادة تسمى المبدأ **Initiator** تتفاعل مع Br_2 ومعطية حامل للسلسلة Br فمثلاً يضاف بخار الصوديوم إلى مزيج للتفاعل $H_2 - Br_2$ وسوف يتفاعل مع Br_2 كالآتي: $Na + Br_2 \rightarrow NaBr + Br$.

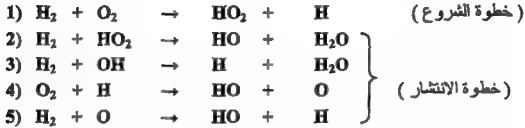
وبما أن كل ذرة أو جزيئة كحامل سلسلة يقوم بتوليد العديد من جزيئات الناتج لذا فإن كمية صغيرة من مادة لها القابلية على تحطيم حاملات السلسلة سوف تبطل (أو تمنع) التفاعل المتسلسل بمقدار كبير . فمثلاً يمكن لـ NO من الاتحاد مع حامل للسلسلة الجذر CH_3 لإعطاء CH_3NO .

وإن O_2 يعتبر مانعاً **Inhibitor** في تفاعل $H_2 - Cl_2$ المتسلسل لأنه يتحد مع حامل السلسلة Cl ليعطي ClO_2 . والآن إذا نظرنا في الخطوتين 3,2 من الميكانيكية في (2) نلاحظ إنه يتم استهلاك وتوليد حامل سلسلة واحد. ولكن في تفاعلات متسلسلة معينة يتم توليد حاملات سلسلة عديدة أكثر مما يستهلك .

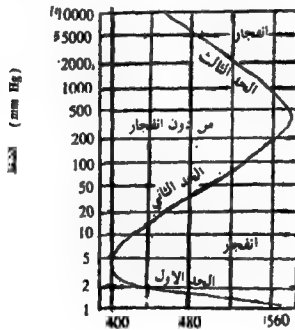
وتسمى مثل هذه التفاعلات المتسلسلة بالمتسلسلة المتشعبة **Branching Chain** وتزداد سرعة التفاعل هذا كلما زاد عدد الحاملات فيه ، وقد تؤدي الزيادة الكبيرة لحاملات السلسلة إلى حدوث انفجار **Explosion** وبوضوح لا يمكن استخدام طريقة الحالة المستقرة لمثل هذه الظاهرة .

ومن بين الأمثلة المدروسة لهذا النوع من التفاعلات هو احتراق الهيدروجين **Combustion of Hydrogen** : $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

أما ميكانيكية هذا التفاعل المتوقعة (وهي تتضمن حاملات المسلسلة :
 O, H, OH, HO_2) فنكون بعض خطواتها أثناء :



إن الخطوتين 4 , 5 هما تفاعلات متسببان لأنهما يزيدان في عدد حاملات المسلسلة وهذا يمكنه زيادة التفاعل بدرجة كبيرة وقد يؤدي بالتالي إلى حدوث انفجار . كما إن حدوث انفجار يعتمد على درجة حرارة وضغط النظام المتفاعل ، كما هو مبين في الشكل التالي :



درجة الحرارة °C
 حدود الانفجار لاحتراق الهيدروجين

. حيث عند ضغط منخفض فإن النظام سيكون خارج حدود الانفجار، وهنا يمكن لحاملات السلسلة (المتولدة من التفاعلات المتشعبة) الوصول إلى جدران الوعاء الحاوي لها حيث يمكنها الاتحاد والتخلص من الطاقة الزائدة . أما زيادة الضغط ستعمل على نقل النظام خلال حد الانفجار الأول **First Explosion Limit** . وعندما نحدث شرراً خلاله فإنه سينفجر بسبب تفاعل حاملات السلسلة قبل وصولها للجدران .

وعند زيادة الضغط أكثر فإن النظام سيمر خلال حد الانفجار الثاني إلى منطقة حيث يجري التفاعل من دون انفجار وهنا سيكون الضغط كبيراً لدرجة يدفع الجذور الحرة المتولدة من التفاعلات المتشعبة للاتحاد مع جزيئات التفاعل الغازية :



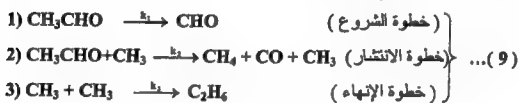
وبذلك يقلل من تركيز حامل السلسلة H وبالتالي يتم منع الانفجار وإذا استمروا في زيادة الضغط فسيمر النظام خلال حد الانفجار الثالث وهنا يعود التفاعل للانفجار ثانية .

سلاسل الجذور الحرة : Free-Radical Chains :-

الجذور الحرة هي جزيئات فعالة (أو ذرات) ذات إلكترونات منفردة . **Unpaired Electrons** وطبيعي هذا التعبير لا ينطبق على المواد المستقرة مثل Fe^{3+} أو O_2 بالرغم من كونها تحتوي على إلكترونات منفردة .

إن الجزيئات العضوية يمكن أن تتفكك لتعطي جذوراً حرة عند الدرجات الحرارية العالية هذه الجذور الحرة غالباً ما تسلك كحاملات سلسلة . ومن الأمثلة على ذلك التسلل الحراري للاسيتالديهيد وفقاً للتفاعل $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ الذي فيه تكون جذور الميثيل الحرة (CH_3) هي حاملات السلسلة .

هذا التفاعل يتم عادة عند درجة حرارة 500°C أو أكثر. ولكن عندما نستخدم الأزوميثان فإن التفكك الحراري للأسيتالديهيد يمكن أن يتم بدرجة حرارة أقل (في حدود 300°C) حيث عند هذه الدرجة الحرارية يتفكك الأزوميثان ليعطي جذور الميثيل الحرة التي تحفز تفاعل الأسيتالديهيد . ولنتابع ميكانيكية هذه التفاعل المتوقعة ومن ثم إيجاد معدل تكون الميثان وذلك بتطبيق طريقة الحالة المستقرة وكما يلي :



ومن أجل الحصول على قانون السرعة من الميكانيكية المعطاة في معادلة (9) أعلاه يجب إيجاد سرعة تكوين CH_4 كالآتي :

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}] [\text{CH}_3] \quad \dots (10)$$

نطبق طريقة الحالة المستقرة لجذر الميثيل الحر :

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 0 = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - 2k_3 [\text{CH}_3]^2 \quad \dots (11)$$

ولم ندخل الخطوة (2) من معادلة (9) لأن CH_3 موجود كمادة

متفاعلة ونتاجة :

والآن من معادلة (11) نحصل على :

$$[\text{CH}_3] = \left(\frac{k_1}{2k_3} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2} \quad \dots (12)$$

نعوض عن $[\text{CH}_3]$ من معادلة (12) في معادلة (10) لينتج لنا :

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_3} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad \dots (13)$$

ومن أجل التحقق من هذه الميكانيكية ينبغي الحصول على التأكيد التجريبي من المختبر فيما إذا كان معدل تكوين الميثان يعتمد على تركيز الاستالديهايد مرفوعاً للقوة (3/2) وإذا تم ذلك فإن الميكانيكية قد حصلت على التأييد أن توليد الجذور الحرة في التفاعلات الكيميائية يمكن الكشف عنها بعدة طرق من بينها الطرق الطيفية مثل قياس أطيف الرنين البرمي الإلكتروني ESR Electron Spin Resonance Spectra ، وأطيف الكتلة Mass Spectra وأطيف امتصاص الضوء المرئي وفوق البنفسجي Visible - Ultraviolet Absorption وتستخدم طريقة المرايا للكشف عن جذور عضوية بسيطة . حيث فيها يرسم معدن (مثل الزنك ، أو الرصاص ، أو الانثيمون أو التيلوريوم) على الجدران الداخلية لأنبوبة من الزجاج أو الكوارتز .

وعندما يمر غاز حلو على جذور حرة (كالمثيل) خلال الأنبوبة فإن هذه الجذور ستتفاعل مع المعدن المرآة الذي سيختفي تدريجياً .

مثال (1) :

ما هي العلاقة بين k_f (ثابت سرعة التفاعل نحو الأمام) و k_b (ثابت سرعة التفاعل نحو الخلف) و K ثابت التوازن ، للتفاعل التالي :



الذي يجري في محلول حامض الليبروكلوريك المائي، ويمتلك قانون السرعة للتفاعل الأمامي الآتي : $r_f = k_f [Fe^{2+}] [Hg^{2+}]$. علماً أن الميكانيكية المقترحة التي تناسب قانون السرعة هذا ، هي :



المسألة :

الخطوة 1 (نحو الأمام) هي الخطوة البطيئة المحددة للسرعة ،
وإن يكون :

$$r_f = k_1 [\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}_2^{2+}] = k_f [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}^{2+}] \quad \dots (أ)$$

(طالما نحن بصدد سرعة التفاعل الأمامي وكون للناتج Fe^{3+} موجوداً بكميات صغيرة فقط لذا فنحن لم ندخل التفاعل العكسي (-1) في الخطوة البطيئة المحددة للسرعة ولكن عندما ندرس التفاعل العكسي فإننا سندخل العملية أو الخطوة العكسية ذات ثابت السرعة k_2 في الخطوة المحددة للسرعة وهو ما سنتطرق إليه أدناه) .

والآن نأخذ التفاعل العكسي (أي $2\text{Fe}^{3+} + \text{Hg}_2^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{Hg}^{2+}$) وهذا يعني أن الميكانيكية ستبدأ بالاتزان السريع ($\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Hg}^{+}$) ويتبعه الخطوة البطيئة المحددة للسرعة ($\text{Fe}^{3+} + \text{Hg}^{+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Hg}_2^{2+}$) ذات ثابت السرعة k_1 وإن يمكننا أن نكتب قانون السرعة للتفاعل العكسي كالآتي :

$$r_b = k_{-1} [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}^{+}] \quad \dots (ب)$$

ومن خطوة التوازن نحصل على :

$$[\text{Hg}^{+}] = \left(\frac{k_{-2}}{k_2} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{Hg}_2^{2+}]^{\frac{1}{2}} \quad \dots (ج)$$

وعند التعويض عن $[\text{Hg}^{+}]$ من معادلة (ج) في معادلة (ب) نحصل على :

$$\begin{aligned} r_b &= k_{-1} \left(\frac{k_{-2}}{k_2} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}] \\ &= k_b [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}]^{\frac{1}{2}} \quad \dots (د) \end{aligned}$$

عند التوازن يكون $r_f = r_b$ وبذا نكتب :

$$k_f [\text{Fe}^{2+}]_{eq} [\text{Hg}_2^{2+}]_{eq} = k_b [\text{Fe}^{3+}]_{eq} [\text{Hg}_2^{2+}]_{eq}^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[Fe^{3+}]_{eq} [Hg_2^{2+}]_{eq}^{1/2}}{[Fe^{2+}]_{eq} [Hg^{2+}]_{eq}} : \text{أو نكتب بالشكل التالي :}$$

إن ثابت الاتزان للتفاعل الكلي المعطى في هذا المثال
 $(2Fe^{2+} + 2Hg^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + Hg_2^{2+})$ يكتب كالتالي :

$$K = \frac{[Fe^{3+}]_{eq}^2 [Hg_2^{2+}]_{eq}}{[Fe^{2+}]_{eq}^2 [Hg^{2+}]_{eq}^2}$$

وهكذا فإن الطرف الأيمن من معادلة (هـ) سيكون مساوياً

$$\text{لـ } K^{1/2} \text{ وتصبح المعادلة كما يلي : } \frac{k_f}{k_b} = K^{1/2}$$

مثال (2) :

للتفاعل $NO_2Cl \rightleftharpoons NO_2 + \frac{1}{2} Cl_2$ اقترحت الميكانيكية التالية :



طبق طريقة الحالة المستقرة لـ Cl وذلك من أجل الحصول على قانون
 السرعة المتوقع من الميكانيكية أعلاه .

الحل :

$$\frac{d[NO_2Cl]}{dt} = -k_1 [NO_2Cl] - k_2 [NO_2Cl] [Cl] \quad \dots (أ)$$

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 0 = k_1 [NO_2Cl] - k_2 [NO_2Cl] [Cl] \quad \dots (ب)$$

ومن معادلة (ب) نحصل على :

$$\frac{k_1}{k_2} [NO_2Cl] = [NO_2Cl] [Cl] \quad \dots (ج)$$

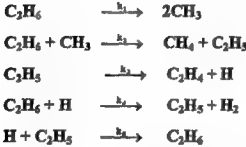
نعوض (ج) في (أ) لينتج :

$$\frac{d[NO_2Cl]}{dt} = -k_1 [NO_2Cl] - k_2 \frac{k_1}{k_2} [NO_2Cl] = -2k_1 [NO_2Cl]$$

مثال (3) :

اقترح رايس Rice وهرزفيلد Herzfeld الميكانيكية التالية

لتفكك الإيثان :



عين سرعة تفاعل C_2H_6 بتطبيق طريقة الحالة المستقرة للجذور H و CH_3 , C_2H_5 واعتبر k_1 صغيرة مقارنة بالثوابت الأخرى .

الحل :

$$\begin{aligned} r &= - \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} \quad ; \quad \text{نكتب سرعة تفاعل } \text{C}_2\text{H}_6 \text{ بوحدة الحجم كالآتي :} \\ &= k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_2 [\text{CH}_3][\text{C}_2\text{H}_6] + k_4 [\text{H}][\text{C}_2\text{H}_6] - k_3 [\text{H}][\text{C}_2\text{H}_5] \dots \quad (أ) \end{aligned}$$

نطبق طريقة الحالة المستقرة للجذور الحرة والذرات H , C_2H_5 , CH_3 وكما يلي :

$$\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} = 0 = 2k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] - k_2 [\text{CH}_3][\text{C}_2\text{H}_6]$$

ومن هنا نحصل على :

$$[\text{CH}_3] = \frac{2k_1}{k_2} \dots \quad (ب)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5]}{dt} &= 0 = k_2 [\text{CH}_3][\text{C}_2\text{H}_6] - k_3 [\text{C}_2\text{H}_5] \\ &\quad + [\text{H}][\text{C}_2\text{H}_6] - k_5 [\text{H}][\text{C}_2\text{H}_5] \dots \quad (ج) \end{aligned}$$

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = k_3 [C_2H_5] - k_4 [H] [C_2H_6] - k_5 [H] [C_2H_5] \dots (د)$$

وعند جمع معادلتى (ج) و (د) ينتج لنا :

$$0 = k_2 [CH_3] [C_2H_5] - 2k_5 [H] [C_2H_5]$$

ومنها نحصل على :

$$[H] = \frac{k_2 [CH_3] [C_2H_5]}{2k_5 [C_2H_5]} \dots (هـ)$$

نعوض عن $[CH_3]$ من معادلة (ب) في معادلة (هـ) :

$$[H] = \frac{k_2 (2k_1/k_3) [C_2H_6]}{2k_5 [C_2H_5]} = \frac{k_1 [C_2H_6]}{k_5 [C_2H_5]} \dots (و)$$

نعوض معادلة (و) في معادلة (د) وكالآتي :

$$0 = k_3 [C_2H_5] - \frac{k_4 k_1 [C_2H_6]^2}{k_5 [C_2H_5]} - \frac{k_5 k_1 [C_2H_6] [C_2H_5]}{k_5 [C_2H_5]}$$

وبعد ترتيبها تصبح :

$$[C_2H_5]^2 - \frac{k_1}{k_5} [C_2H_6] [C_2H_5] - \frac{k_1 k_4}{k_5 k_3} [C_2H_6]^2 = 0$$

وباستخدام طريقة المستور في حل هذه المعادلة ينتج لنا :

$$[C_2H_5] = \left\{ \frac{k_1}{2k_5} \pm \sqrt{\left(\frac{k_1}{k_5} \right)^2 + 4 \left(\frac{k_1 k_4}{k_5 k_3} \right)} \right\} [C_2H_6]$$

$$= D [C_2H_6] \dots (ز)$$

(حيث D هي الكمية الموجودة بين القوسين { } الكبيرين) .

والآن نعوض معادلة (ز) في معادلة (و) لنحصل على :

$$[H] = \frac{k_1 [C_2H_6]}{k_5 D [C_2H_5]} = \frac{k_1}{k_5 D} \dots (ح)$$

والآن نأخذ $[CH_3]$ من معادلة (ب) و $[C_2H_5]$ من معادلة (ز) و $[H]$ من معادلة (ح) ونعوضها جميعاً في معادلة (ا) لنحصل على :

$$\begin{aligned} -\frac{d[C_2H_6]}{dt} &= k_1 [C_2H_6] + 2k_1 [C_2H_6] + \frac{k_8 k_1}{k_5 D} [C_2H_6] - \frac{k_8 k_1}{k_5 D} D [C_2H_6] \\ &= 2k_1 [C_2H_6] + \frac{k_4 k_1}{k_5 D} [C_2H_6] \quad \dots (ط) \end{aligned}$$

وإذا كانت k_1 صغيرة مقارنة بالثوابت الأخرى عندئذ يختزل التعبير D إلى الآتي :

$$D = \left(\frac{k_1 k_4}{k_3 k_5} \right)^{1/2} \quad \left(\frac{k_1}{k_3} \text{ حيث أهملنا} \right)$$

وبذا تصبح المعادلة (ط) بالصيغة التالية :

$$\begin{aligned} -\frac{d[C_2H_6]}{dt} &= 2k_1 [C_2H_6] + \frac{k_4 k_1 k_3^{1/2} k_5^{1/2}}{k_5 k_1^{1/2} k_4^{1/2}} [C_2H_6] \\ &= 2k_1 [C_2H_6] + \frac{k_4^{1/2} k_1^{1/2} k_3^{1/2}}{k_5^{1/2}} [C_2H_6] \end{aligned}$$

ولكن k_1 هي صغيرة (وهي بنفس الوقت أصغر بكثير من $(k_1^{1/2})$) لذا يمكننا كتابة المعادلة الأخيرة كالآتي :

$$\begin{aligned} -\frac{d[C_2H_6]}{dt} &\approx \left(\frac{k_4 k_1 k_3}{k_5} \right)^{1/2} [C_2H_6] \\ &\text{وهي معادلة الرتبة الأولى بالنسبة لـ } C_2H_6. \end{aligned}$$

تمرين :

(حاول بنفسك حل هذا التمرين) .

نتفكك جزيئة الأوزون O_3 وفقاً للميكانيكية المقترحة التالية :



اثبت صحة قانون السرعة لتفكك الأوزون التالي :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$$

مستخدمًا طريقة الحالة المستقرة لذرات O .

الباب السابع

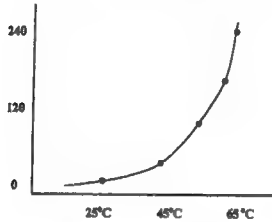
تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعلات

الباب السابع

" تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعلات "

Effect of Temperature on Reaction Rates:

تعتمد ثوابت السرعة بصورة كبيرة على درجة الحرارة، حيث تزداد قيمتها كلما ارتفعت درجة الحرارة ، كما هو مبين في الشكل التالي :



ثابت السرعة مقابل درجة الحرارة للتفاعل التفسك من الرتبة الأولى

وهناك قاعدة تقريبية تنطبق على الكثير من التفاعلات في المحلول (عند درجات حرارية قريبة من درجة حرارة الغرفة) هي أن كل زيادة 10°C تسبب مضاعفة قيمة k أو رفع قيمته إلى ثلاثة أمثال ما كان عليه قبل ارتفاع درجة الحرارة . حيث إن معادلة أرهينوس لها صيغة بسيطة وهي :

$$k = A \exp \frac{E_a}{RT} \quad \dots(1)$$

حيث A , E_a هما ثابتان مميزان للتفاعل. ويعرف أيضًا A بعامل التردد Frequency Factor ، أما E_a فهي طاقة التنشيط Activation Energy

وتكون وحدات A نفسها لثابت السرعة k في حين تكون وحدات E_a هي نفسها وحدات RT أي وحدات طاقة بالمول وعادة يعبر عنها بـ kcal mol^{-1} أو kJ mol^{-1} .

والموأل الآن هو إذا كان علننا مجموعة من قيم k مقابلة لمجموعة من الدرجات الحرارية فكيف يمكننا إيجاد كل من A , E_a والجواب هو أن نستخدم معادلة (1) بعد أن نحولها إلى صيغة خطية وذلك بأخذ اللوغاريتم للأساس e ولطرفي المعادلة المذكورة .

$$\left. \begin{aligned} \ln k &= \ln A - \frac{E_a}{RT} \\ \log k &= \log A - \frac{E_a}{2.303 RT} \end{aligned} \right\} \quad \dots (2)$$

وعندئذ فإنه يمكن رسم مخطط بياني بين $\ln k$ مقابل $\frac{1}{T}$ حيث سيعطي خطأ مستقيماً ميله يساوي $-\frac{E_a}{R}$ وإن نقطة تقاطعه مع المحور $\ln k$ تمثل $\ln A$ (أو يمكن إيجاد $\ln A$ بالتعويض في معادلة (2) بعد معرفة E_a , k).

مثال (1) :

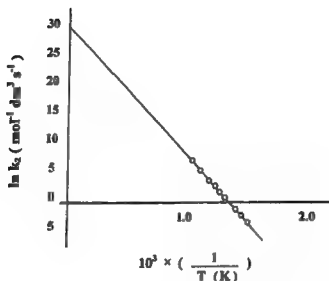
لنكون أذنأه قيم ثوابت السرعة لتفكك الاميتالديهيد (من الرتبة الثانية) التي قيمت فوق مدى حراري K (700 – 1000) .

$k (\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17	20.0	145
T (K)	700	730	760	790	810	840	910	1000

احسب قيمة كل من A , E_a

الحل :

نرسم $\ln k$ مقابل $\frac{1}{T}$ كما يلي :



ومنه نحصل على ما يلي :

$$\text{Slope (الميل)} = -2.207 \times 10^4 = -\frac{E_a}{R}$$

$$E_a = (2.207 \times 10^4 \text{ K}) (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 184 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

أما نقطة التقاطع مع محور $\ln k$ فهي 26.95 وهي تساوي $\ln A$ ، أي أن :

$$\ln A = 26.95 \quad , \quad A = 5.06 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

وفي الجدول التالي بعض القيم العملية لكل من E_a , A , للعديد من التفاعلات وتستخدم معادلة أرهينوس (1) لجميع التفاعلات الأساسية المتجانسة تقريباً وكذلك لمعظم التفاعلات المعقدة .

ويلاحظ من معادلة أرهينوس أن طاقة تنشيط منخفضة تعني وجود تفاعل سريع في حين إذا كانت طاقة التنشيط عالية فيشير ذلك إلى تفاعل بطيء .

إن التعريف العام لطاقة التنشيط E_a لأية عملية حركية يعطى بالمعادلة التالية :

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad \dots (3)$$

التفاعل	A	E _a
<u>ج ١ : الترتيب الأول (1)</u>		
	<u>A / s⁻¹</u>	<u>E_a / kJ mol⁻¹</u>
cyclopropane → propene	1.58×10^{15}	272
CH ₃ NC → CH ₃ CN	3.98×10^{13}	160
cis CHD: CHD → trans CHD: CHD	3.16×10^{12}	256
cyclobutane → 2C ₂ H ₄	3.98×10^{15}	261
C ₂ H ₅ I → C ₂ H ₄ + HI	2.51×10^{13}	209
C ₂ H ₆ → 2CH ₃	2.51×10^{17}	384
N ₂ O ₅ → NO ₂ + NO ₃	6.31×10^{14}	88
N ₂ O → N ₂ + O	7.94×10^{11}	250
C ₂ H ₅ → C ₂ H ₄ + H	1.0×10^{13}	167
<u>ج ٢ : الترتيب الثاني (2)</u>		
	<u>A / dm³ mol⁻¹ s⁻¹</u>	<u>E_a / kJ mol⁻¹</u>
<u>المحاكاة</u>		
O + N ₂ → NO + O	1×10^{11}	315
OH + H ₂ → H ₂ O + H	8×10^{10}	42
Cl + H ₂ → HCl + H	8×10^{10}	23
2CH ₃ → C ₂ H ₆	2×10^{10}	≈ 0
NO + Cl ₂ → NOCl + Cl	4×10^9	85
SO + O ₂ → SO ₂ + O	3×10^8	27
CH ₃ + C ₂ H ₆ → CH ₄ + C ₂ H ₅	2×10^8	44
C ₆ H ₅ + H ₂ → C ₆ H ₆ + H	1×10^8	≈ 25
<u>المحلول</u>		
C ₂ H ₅ ONa + CH ₃ I in C ₂ H ₅ OH	2.42×10^{11}	81.6
C ₂ H ₅ Br + OH ⁻ in H ₂ O	4.30×10^{11}	89.5
Sucrose + H ₂ O in acid H ₂ O	1.50×10^{12}	107.9

وهذه المعادلة (3) إذا أجرينا لها تكاملاً واعتبرنا E_a غير معتمدة على درجة الحرارة فإننا سنحصل على معادلة ذي نفس صيغة معادلة أرينيوس (1) . وقد وجد أن طاقات التنشيط التجريبية تقع ضمن المدى $(80 - 0) \text{ kcal mol}^{-1}$ ($O - 80$) لمعظم التفاعلات الكيميائية الأساسية (الأولية) .

وكذلك لوحظ أنها تميل لأن تكون أقل بالنسبة للتفاعلات الثنائية الجزيئية مما هو لتفاعلات أحادية الجزيئية ، حيث تمتلك التفككات الأحادية الجزيئية للمركبات ذات الروابط القوية قيم عالية جداً من طاقات التنشيط فمثلاً وجد أن E_a تساوي $100 \text{ kcal mol}^{-1}$ للتفكك الغازي $CO_2 \rightarrow CO + O$.

أما قيم عامل التردد A فوجدت أنها لتفاعلات أحادية الجزيئية تقع بين $(10^{16} - 10^{12})$ ولتفاعلات ثنائية الجزيئية تكون بين $(10^{12} - 10^8)$ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

كما أن إيجاد جذرين حريين لتكوين جزيء متعدد الذرات مستقر لا يتطلب إلى كسر روابط لذا يكون لمعظم هذا النوع من التفاعلات (مثل $CH_3 + Cl \rightarrow CH_3Cl$ و $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$) طاقات تنشيط تساوي صفر .

مثال (2) :

احسب طاقة التنشيط E_a لتفاعل ، ثابت سرعته عند درجة حرارة الغرفة قد تضاعف عند زيادة درجة الحرارة بمقدار $10^\circ C$. ثم كرر حساب E_a عندما ترتفع قيمة k إلى ثلاثة أمثال قيمته قبل زيادة الحرارة .

الحل :

نطبق معادلة (1) على حالتين حراريتين T_1 , T_2 كالآتي :

$$k_{T_1} = A e^{-E_a/RT_1} \quad , \quad k_{T_2} = A e^{-E_a/RT_2}$$

وبالقسمة ينتج لنا :

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \exp \left[\frac{E_a}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right] = \exp \left[\frac{E_a}{R} \frac{\Delta T}{T_1 T_2} \right]$$

وبعد أخذ لوغاريتم الطرفين ومن ثم ترتيب المعادلة الناتجة فإننا نحصل

على الصيغة التالية :

$$E_a = R \left(\frac{T_1 T_2}{\Delta T} \right) \ln \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right)$$

$$= (1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \frac{(298 \text{ K})(308 \text{ K})}{(10 \text{ K})} \ln (2 \text{ or } 3)$$

$$E_a = 13 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (\text{عدد مضاعفة السرعة})$$

$$E_a = 20 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (\text{عدد رفع قيمة } k \text{ إلى ثلاث أمثال قبل زيادة الحرارة})$$

مثال (3) :

ما هي النسبة بين ثابتي السرعة عند درجة حرارة الغرفة لتفاعلين يمتلكان
عاملي تردد ذي نفس القيمة وطاقتي تنشيط تختلفان بمقدار

$$1 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (\text{أ}) \quad 10 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (\text{ب})$$

الحل :

$$k_1 = A e^{-E_{a1}/RT} \quad \text{للتفاعل الأول نكتب :}$$

$$k_2 = A e^{-E_{a2}/RT} \quad \text{والتفاعل الثاني يكون :}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp \left[\frac{E_{a2} - E_{a1}}{RT} \right] \quad \text{وبالقسمة نحصل على :}$$

$$= \exp \left[\frac{(1 \text{ kcal mol}^{-1}) \text{ or } (10 \text{ kcal mol}^{-1})}{(1.987 \times 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (298 \text{ K})} \right]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 5.4 \quad (\text{أ}) \quad \text{وعندئذ تكون النسبة للفرع (أ)}$$

والفرع (ب) $\frac{k_1}{k_{-1}} = 2 \times 10^7$

والآن إذا كان عندنا التفاعل الأساسي الفيزي التالي :



فإنه ستكون هناك طاقة تنشيط تصاحب التفاعل الأمامي

(ونرمز لها $(E_a)_{-1}$) وأخرى تلازم التفاعل العكسي (ونرمز لها $(E_a)_1$) .

ونجد أن ثابت الاتزان K_c يعطي كالآتي :

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين نحصل على :

$$\ln K_c = \ln k_1 - \ln k_{-1}$$

وبأخذ المشتقة نسبة إلى درجة الحرارة ينتج لنا :

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} \quad \dots (4)$$

ووفقاً لمعادلة (3) فإن :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln k_1}{dT} &= \frac{(E_a)_1}{dT^2} \\ \frac{d \ln k_{-1}}{dT} &= \frac{(E_a)_{-1}}{dT^2} \end{aligned} \right\} \quad \dots (5)$$

إن الطرف الأيسر من معادلة (3) يمكن الحصول عليه من معادلة

فانت هوف **Van't Hoff equation** .

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{dT^2} \quad \dots (6)$$

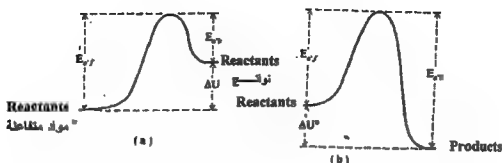
حيث ΔU° تمثل التغير في الطاقة الداخلية المولارية القياسية .

وهكذا بعد الاستعانة بمعادلتنا (5) ، (6) يمكننا كتابة

معادلة (3) بالصيغة التالية :

$$\Delta U^\circ = (E_a)_1 - (E_a)_{-1} \quad \dots (7) \quad (\text{لتفاعل أساسي})$$

والشكل التالي يوضح معادلة (7) لقيم موجبة وسالبة من ΔU° .



العلاقة بين طاقتي التنشيط (نحو الامام ونحو الخلف) و ΔU نواتج مواد مقاطعة

أما الآن ، لنرى إذا كان عندنا تفاعل يتضمن عدة خطوات أساسية (أولية) فكيف ستكون اعتمادية ثابت السرعة (للتفاعل الكلي) على درجة الحرارة :

إذا كانت طريقة الخطوة المحددة للسرعة ممكنة التطبيق على هذا التفاعل فإن k ستمتلك الصيغة $\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ حيث k_1 , k_2 هما ثابتا السرعة نحو الامام والعكسي لخطوة الاكزان التي تسبق الخطوة الثانية البطيئة المحددة للسرعة .

وعد استخدام معادلة أرهينوس سيكون لدينا :

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = \frac{(A_1 e^{-(E_{a1})/RT}) (A_2 e^{-(E_{a2})/RT})}{A_{-1} e^{-(E_{a-1})/RT}}$$

$$= \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} e^{-[(E_{a1}) + (E_{a2}) - (E_{a-1})]/RT}$$

وبذلك فإن كتابة k بالصيغة $k = A e^{-E_a/RT}$ يعني أنه عندنا طاقة تنشيط

$$E_a = (E_{a1}) + (E_{a2}) - (E_{a-1}) .$$

لما إذا كان عندنا تفاعل يتم بميكانيكيتين متوازيتين فإن ثابت السرعة الكلي k لا يخضع لمعادلة أرهينوس . ولذاخذ المثال التالي :



حيث أن :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [A] - k_2 [A] = -(k_1 + k_2) [A]$$

وإذا اعتبرنا هذه التفاعلات هي تفاعلات أولية Elementary Reactions

عندئذ يكون ثابت السرعة الإجمالي k مساوياً إلى $k_1 + k_2$.

$$k_1 = A_1 e^{-(E_{a1})/RT} \quad \text{وبما أن :}$$

$$k_2 = A_2 e^{-(E_{a2})/RT}$$

$$k = A_1 e^{-(E_{a1})/RT} + A_2 e^{-(E_{a2})/RT} \quad \text{عندئذ يمكننا كتابة :}$$

وهذه المعادلة لا تمتلك صيغة معادلة أرهنيوس إلا عندما

تكون $(E_a)_2 = (E_a)_1$ ولمثل هذه التفاعلات تبين معادلة (3) .

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

وتبين إن التفاعل الذي يمتلك طاقة التنشيط العالية هو الذي تزداد سرعته

بصورة كبيرة عند ارتفاع درجة الحرارة .

والآن إذا أخذنا ثلاث مراحل حرارية عالية - متوسطة - ومنخفضة

فإنه يمكننا أن نكتب لهذه التفاعلات ما يلي :

عند حرارة عالية	عند حرارة متوسطة	عند حرارة منخفضة
يكون التفاعل الذي يمتلك طاقة التنشيط العالية هو المسدد (شرطية أن يمتلك عامل تردد A عالي) .	يساهم كلا التفاعلين .	يكون التفاعل الذي يمتلك طاقة التنشيط المنخفضة هو المسدد .

الباب الثامن

نظريات سرع التفاعل

الباب الثامن

" نظريات سرعة التفاعل "

" Theories of Reaction Rates "

سنستطرق هنا إلى نظريتي التصادم أو المعقد المنشط من أجل حساب ثوابت سرعة التفاعلات الكيميائية الأولية . وهذه المعالجة النظرية ستساعدنا في فهم العوامل التي تؤثر في الحركة الكيميائية للتفاعلات .

نظرية التصادم Collision Theory :-

وفقاً لهذه النظرية يحدث التفاعل الكيميائي نتيجة لتصادم الجزيئات المتفاعلة سيمًا في الحالة الغازية مع بعضها البعض . ولنأخذ تفاعلاً أساسيًا ثنائي الجزيئة في الحالة الغازية :-

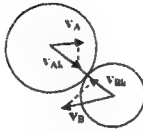


ولدرى كيفية الوصول إلى تعبير لثابت سرعة هذا التفاعل وفقاً لهذه النظرية ندون أولاً الافتراضات التي تستعملها هذه النظرية .

أ- الجزيئات المتفاعلة تكون على هيئة كرات صلبة **Hard Spheres** .

ب- لكي يتم التفاعل بين جزيئتي A , B يجب أن تصادم هاتين الجزيئتين .

ج- لا تؤدي جميع التصادمات إلى حدوث التفاعل ، ولكن فقط تلك التي تمتلك طاقة ع المقصود بهذه الطاقة هو الطاقة الحركية الانتقالية النسبية على طول الخط الواصل بين مراكز الجزيئات المتصادمة تزيد على طاقة العتبة E_c , **Threshold Energy** (أنظر الشكل التالي) يمكنها أن تؤدي إلى حدوث تفاعل وتكوين النواتج **Products** .



شكل يوضح الخط للواصل بين مركزي مركبتي سرعتي جزيئتين متصادمتين

د- يبقى قانون الممرع الجزيئية لماكسويل - بولتزمان ساري المفعول خلال التفاعل حيث أن الفرضية (أ) أعلاه هي تقريب مقبول للجزيئات البسيطة ولكنها تكون غير دقيقة لجزيئات متعددة الدرج ، أما الفرضية (ح) فتبدو مغبوة أيضا لأن هناك حاجة للطاقة في تكسير للرابطة أو للروابط الكيميائية .

وبالنسبة للفرضية (د) نستطيع أن نقول وفقاً لفرضية (ح) أن الجزيئات الأسرع هي التي تتفاعل وعليه فإن جزيئات التفاعل العالية الطاقة أي الجزيئات الأسرع ، سيتم استغلالها باستمرار من المزيج الغازي وتقوم التصادمات الجزيئية بحفظ توزيع التوازن للسرع الجزيئية .

وللعديد من التفاعلات تكون طاقة العتبة (وهي تقريباً تساوي طاقة التنشيط العملية) أكبر بعدد من المرات من معدل الطاقة الانتقالية الجزيئية $\frac{3}{2} kT$ (حيث k هو ثابت بولتزمان) .

وبالتالي فإن جزءاً صغيراً جداً من التصادمات سيؤدي إلى حدوث تفاعل وطالما أن معدل سرعة التصادمات هو عادة أكبر بكثير من معدل سرعة استغلال جزيئات التفاعل العالية الطاقة ، لذا فإن إعادة توزيع الطاقة بواسطة التصادمات سيساعد على حفظ توزيع ماكسويل - بولتزمان للسرع خلال التفاعل . ولغرض تقدير سرعة التفاعل (1) ينبغي أولاً حساب معدل سرعة التصادمات التي لها تكون \geq أكبر من e .

وقد سبق التعرف على Z_{AB} عدد التصادمات الكلية بوحدة الزمن بوحدة الحجم .

أما سرعة التفاعل بوحدة الحجم (أي r) فهي تساوي Z_{AB} مضروباً بكسر التصادمات ϕ المسبب للتفاعل (أي التي لها $\epsilon \geq \epsilon_0$) . وبذا من الضروري حساب كسر التصادمات ϕ التي تمتلك طاقة كافية لإعادة الترتيب الضروري في تكوين جزيئات الناتج .

ولأجل تبسيط هذه الحسابات نأخذ للتصادم الراسي **Head-On Collision** (أنظر الشكل السابق) حيث توجد مركبتا سرعة : مركبة واحدة لكل جزيئة على طول الخط الواصل بين مركزي الجزيئتين المتصادمتين وبذا نتوقع أن تكون ϕ إلى كسر الجزيئات في نظام غازي ثنائي الأبعاد **Two-Dimensional Gas** طاقتها الانتقالية ϵ حيث هنا ستكون ϵ .

$$\epsilon = \epsilon_x + \epsilon_y = \frac{1}{2} v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 = \frac{1}{2} m v^2$$

لقدنا بينا أن كسر الجزيئات لنظام غازي ثلاثي الأبعاد . وبطريقة مشابهة نكتب كسر الجزيئات dN / N (لنظام غازي ثنائي الأبعاد) ذي سرع تقع بين v , $v + dv$ كالآتي :

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{kT} \right) e^{-mv^2/2kT} v dv \quad \dots (2)$$

ويمكن التعبير عن معادلة (2) بدلالة الطاقة حيث : $d\epsilon = m v dv$, $\epsilon = \frac{1}{2} m v^2$ وعندئذ نكتب معادلة (2) بالصيغة الطاقية التالية :

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{1}{kT} \right) e^{-\epsilon/kT} d\epsilon \quad \dots (3)$$

هذه المعادلة تعبر عن كسر الجزيئات ذات طاقة بين ϵ , $\epsilon + d\epsilon$ وعدد إجراء تكامل لها بين ϵ_0 إلى ∞ منحصل على كسر

الجزئيات ذي الطاقة الانتقالية التي تزيد على طاقة العتبة ε_0 أي أن هذا الكسر $\frac{\Delta N}{N}$ يعطي كما يلي :

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{kT} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = e^{-\varepsilon_0/kT} \quad \dots (4)$$

$$\varnothing = e^{-\varepsilon_0/kT} \quad \dots (5) \quad \text{أي أن :}$$

وبدلالة طاقة العتبة المولارية E_0 (حيث E_0 تماوي ε_0 مضروبة بعدد أفوجادرو) نكتب معادلة (5) بالشكل التالي :

$$\varnothing = e^{-E_0/RT} \quad \dots (6)$$

(حيث ثابت الغاز R يساوي بولتزمان مضروبًا بعدد أفوجادرو) .

وعندئذ فإن عدد جزيئات A المتفاعلة بوحدة الحجم بوحدة الزمن في معادلة التفاعل (1) تساوي $Z_{AB} e^{-E_0/RT}$. أما سرعة التفاعل بوحدة الحجم (r) فتحدد بدلالة مولات A . وهكذا تكون r كالآتي :

$$r = \frac{Z_{AB} e^{-E_0/RT}}{N_0} \quad \dots (7)$$

(حيث N_0 هنا تمثل عدد أفوجادرو) . وبما أن r لتفاعل ثنائي الجزيئة (1) هو :

$$r = k_2 [A] [B] \quad \dots (8)$$

حيث k_2 هو ثابت سرعة التفاعل .

وبتوحيد معادلتني (7) , (8) , نحصل على :

$$k_2 = \frac{Z_{AB} e^{-E_0/RT}}{N_0 [A] [B]} \quad \dots (9)$$

إن Z_{AB} سبق عرضها وهي :

$$Z_{AB} = \pi_{AB} = \pi \sigma_{AB}^2 [(\bar{c}_A)^2 + (\bar{c}_B)^2]^{1/2} [N_A^* N_B^*] \quad \dots (10)$$

حيث أن :

$$\left. \begin{aligned} \bar{c}_A &= \left[\frac{8RT}{\pi M_A} \right]^{1/2} \\ \bar{c}_B &= \left[\frac{8RT}{\pi M_B} \right]^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad \dots (11)$$

$$N_A^* = \frac{\text{عدد الجزيئات } N_A \text{ للغاز A}}{(V \text{ الحجم})} = N_0 \frac{\text{عدد الجزيئات } N_A \text{ للغاز A}}{(V \text{ الحجم})} = N_0 [A]$$

$$N_B^* = \frac{N_B}{V} = N_0 \frac{N_B}{V} = N_0 [B]$$

وباستخدام هذه العلاقات يمكن إعادة كتابة المعادلة الخاصة بـ Z_{AB} بالشكل التالي:

$$Z_{AB} = \pi \sigma_{AB}^2 \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} N_0^2 [A] [B] \quad \dots (12)$$

وعند تعويض معادلة (12) في معادلة (11) نحصل على :

$$k_2 = N_0 \pi \sigma_{AB}^2 \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} e^{-E_0/RT} \quad \dots (13)$$

هذه المعادلة للحالة $A \neq B$. وفي حالة التفاعل ثنائي الجزيء من النوع $2A \rightarrow$ products فإن ثابت السرعة k_2 يعطى كالآتي :

$$k_2 = \frac{Z_{AA} e^{-E_0/RT}}{N_0 [A]^2} \quad \dots (14)$$

$$Z_{AA} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 c' (N^*)^2 \quad \text{حيث } Z_{AA} \text{ وهي :}$$

وتكون معادلة (14) :

$$k_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} N_0 \pi \sigma^2 \left(\frac{8RT}{\pi} \right)^{1/2} e^{-E_0/RT} \quad \dots (15)$$

إن كلتا المعادلتين (13) ، (15) يمتلكان الصيغة التالية :

$$\ln k_2 = \text{constant} + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E_0}{RT} \quad \dots (16)$$

وإذا أجرينا تفاضلاً لهذه المعادلة نسبة إلى T فنحصل على :

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E_0}{RT^2} \quad \dots (17)$$

وعند تعويض هذه المعادلة في التعريف العام لطاقة التنشيط E_a

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k_2}{dT} \quad \text{ينتج الآتي :}$$

$$= RT^2 \left(\frac{1}{2T} + \frac{E_0}{RT^2} \right) = E_0 + \frac{1}{2} RT \quad \dots (18)$$

وبما أن الحد $\frac{1}{2} RT$ صغيراً لذا فإن طاقة التعبئة E_a هي تقريباً مساوية

لطاقة التنشيط E_a . وعند تعويض معادلة (18) في معادلة (13) ينتج :

$$k_2 = N_0 \pi \sigma_{AB}^2 \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} e^{1/2} e^{-E/RT} \quad \dots (19)$$

وبمقارنة هذه المعادلة مع معادلة أرهينوس يتضح أن عامل التردد A يساوي :

$$A = N_0 \pi \sigma_{AB}^2 \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} e^{1/2} \quad \dots (20)$$

إن نظرية التصادم هذه لا تعطينا وسيلة لحساب طاقة التعبئة E_0 ولكنها

تعطينا فقط عامل التردد A .

مثال (1) :

إن القيم العملية لطاقة التنشيط وعامل التردد لمعدى حراري



هي $51.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, $3.5 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ على التوالي . وإذا كان

قطري O_2 , CO هما 3.6 \AA° , 3.70 \AA° على التوالي فاحسب عامل التردد وفقاً لنظرية التصادم وقارنها مع النتيجة العملية .

الحل:

نعطي معادلة (20) عدد متوسط درجة الحرارة 2700 K .

$$A = (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (3.14) (3.65 \times 10^{-8} \text{ cm})^2$$

$$\left[\frac{8(8.3 \times 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(2700 \text{ K})}{3.14} \left(\frac{1}{28 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{1}{32 \text{ g mol}^{-1}} \right) \right]^{1/2} (2.72)^{1/2}$$

$$A = 8.1 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{ومنها نحصل على :}$$

$$= 8.1 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ويوضح من هذه النتيجة أن القيمة المحسوبة وفقاً لنظرية التصادم أكبر بـ 230 مرة من القيمة العملية . وطالما أن القيمة العملية بصورة عامة هي للمضبوطة لذا فإن التباين الكبير بين القيمتين النظرية والعملية لا يمكن أن يرجع لوجود خطأ عملي . وقد وجد لمعظم التفاعلات أن قيمة A المحسوبة هي أكبر بكثير من القيم العملية .

لذا يجب إجراء تصحيح لهذا التباين وفعلاً قد أدخل في حينها العامل P في الجهة اليمنى للمعادلات (14) , (20) , (9) ويسمى العامل P بالعامل الفراغي Steric Factor (ويسمى أيضاً بعامل الاحتمالية Probability Factor) أما الحجة النظرية لذلك فهي أن الجزيئات المتصادمة يجب أن تكون في وضعية مناسبة للتصادم المؤدي للتفاعل .

وأن P (التي تقع بين صفر وواحد) تمثل كسر التصادمات الذي فيه تمتلك الجزيئات الوضعية الصحيحة . فمثلاً للتفاعل $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$. نتوقع حدوثه عندما تكون النهاية الكربونية في CO هي المرتبطة في O_2 ولا نتوقع حدوث التفاعل إذا كانت النهاية الأوكسجينية في CO هي المصطدمة بـ O_2 .

إن نظرية التصادم ان تقدم لنا طريقة لحساب P نظريًا، ولكن بدلاً من ذلك فإنه يمكن إيجاد P من النسبة بين قيمة A العملية إلى قيمته النظرية . وهكذا فبالنسبة للتفاعل $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$ تكون $P = 1 / 230 = 0.0043$ ومن هذه الطريقة يتضح أن P ما هو إلا عامل تلاعب يقرب النظرية لتكون في توافق مع القيم العملية .

إن فكرة حاجة الوضعية الصحيحة للجزيئات المتصادمة هي فكرة مشروعة، ولكن بنفس الوقت يتضمن العامل P أيضًا مساهمات أخرى ناشئة من الحركات الدورانية والاهتزازية في الجزيئات . كما إن قيم P المألوفة تقع ضمن المدى من واحد إلى 10^{-K} ، وتعمل لتكون أصغر لتفاعلات تتضمن جزيئات أكبر .

نظرية المعقد المنشط :-

Activated Complex Theory (ACT) :-

وتدعي أيضًا بنظرية السرعة المطلقة (ART Absolute Rate Theory) وهي تعالج سلوك المواد المتفاعلة والمعقد المنشط بدلالة منحنى طاقة جهد التفاعل وهو المنحنى الناتج من رسم طاقة الجهد أي الطاقة الكامنة ، كدالة لمسافة على طول مسار التفاعل هذه المسافة تدعى إحداثي التفاعل (reaction coordinate) والشكل التالي هو منحنى طاقة جهد التفاعل :





حيث AB^{\cdot} هو المعقد المنشط وهو تركيب من الذرات مشابهة لجزيئة اعتيادية ما عدا أنه لا يمتلك حالة توازن مستقرة لأنه يقع في المرتفع العالي من منحنى الجهد وما تهتم به هذه النظرية هو دراسة سرعة تكون المعقد المنشط وسرعة تفاعله لتكوين النواتج . وما نحتاج لذلك هو إيجاد تركيز المعقد المنشط ومعدل التردد الذي به ينتقل المعقد المنشط إلى جهة نواتج التفاعل .

ولأجل حساب تركيز المعقد المنشط نفترض وجود توازن بين المعقد المنشط والمواد المتفاعلة وبذلك نكتب :

$$K^{\cdot}_{eq} = \frac{[AB^{\cdot}]}{[A]^a [B]^b}$$

$$[BA^{\cdot}] = K^{\cdot}_{eq} [A]^a [B]^b \quad \dots (22) \quad \text{أو :}$$

إن الحالة الانتقالية وهي الحالة التي عندها قد كونت المواد المتفاعلة معقدًا منشطًا تتأخر مسافة صغيرة (δ) على طول إحداثي التفاعل x_r وعندئذ فإن معدل السرعة V عبر الحالة الانتقالية على طول إحداثي التفاعل هو :

$$\bar{V} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-m^{\cdot} x_r^2 / 2hT} x_r dx_r}{\int_0^{\infty} e^{-m^{\cdot} x_r^2 / 2hT} dx_r} \quad \dots (23)$$

حيث m_e هي كتلة المعقد المنشط و k هو ثابت بولتزمان . وعند حساب هذا التكامل لقوم x_r الموجبة فلنأخذ سنحصل على :

$$V = \left[\frac{2kT}{\pi m_e} \right]^{1/2} \quad \dots (24)$$

لما معدل الزمن اللازم لقطع مسافة δ على طول إحداثي التفاعل x_r هو :

$$\frac{\delta}{V} = \delta \left[\frac{\pi m_e}{2 kT} \right]^{1/2} \quad \dots (25)$$

عند الاتزان سيكون نصف المعقدات المنشطة قائمة من لنواتج التفاعل والنصف الآخر قائمة من المواد المتفاعلة حيث التفاعلات نحو الأمام ونحو الخلف تكون متساوية وعند الاتزان .

إن سرعة التفاعل بوحدة الحجم (r) تعطي بدلالة عدد المعقدات المنشطة المنتقلة نحو اليمين بوحدة الزمن بوحدة الحجم ، أي أن :

$$\begin{aligned} r &= \frac{[AB^{\ddot{}}] / 2}{[\delta / V]} \\ &= \frac{[AB^{\ddot{}}]}{\delta} \left[\frac{kT}{2 \pi m_e} \right]^{1/2} \quad \dots (26) \end{aligned}$$

وعند التعويض عن $[AB^{\ddot{}}]$ من معادلة (22) في معادلة (26) ينتج لنا :

$$r = \left[\frac{K^{\ddot{}}_{eq}}{\delta} \right] \left[\frac{kT}{2 \pi m_e} \right]^{1/2} [A]^a [B]^b \quad \dots (27)$$

وبما أن سرعة التفاعل بوحدة الحجم للتفاعل الثاني الجزيئية (21) هو :

$$r = k_2 [A]^a [B]^b \quad \dots (28)$$

(حيث k_2 ثابت سرعة التفاعل الثاني الجزيئية) .

ويربط معادلتى (27) ، (28) نحصل على :

$$k_2 = \left[\frac{K^{\ddot{}}_{eq}}{\delta} \right] \left[\frac{kT}{2 \pi m_e} \right]^{1/2} \quad \dots (29)$$

والآن إذا عبرنا عن $K^{\ddot{}}_{eq}$ بدلالة دوال التجزئة Partition Functions

فسوف نحصل على معادلة يتميز حلها بالوضوح . وإن هذا التعبير يعطى أدناه :

$$K^{\ddagger} = \frac{K_0}{(Z_A^{\ddagger})^a (Z_B^{\ddagger})^b} e^{-\Delta E_0 / RT} \quad \dots (30)$$

حيث أن Z_B^{\ddagger} , Z_A^{\ddagger} , Z_{\ddagger}^{\ddagger} هي دوال التجزئة للمعقد المنشط وللماندن المتفاعلتين B, A على التوالي . أما ΔE_0 فهي الفرق الطاقي بين طاقة المعقد المنشط في أقل حالة طاقة وطاقت المواد المتفاعلة في أقل حالتها الطاقية كما هو مبين في الشكل السابق ، أما إذا أردت معرفة كيفية الوصول إلى علاقة K_{eq} بدوال التجزئة .

وإذا كانت جزيئة المعقد المنشط تتكون من N من الذرات فإن هذه الجزيئة تمتلك 3N من درجات الحرية، ثلاث درجات منها تكون انتقالية وثلاث أخرى دورانية في حالة الجزيئة غير الخطية أو اثنين دورانية في حالة الجزيئة الخطية ، 3N - 5 من درجات الحرية الاهتزازية :

ونفترض نظرية المعقد المنشط بأن المعقد المنشط سيتفكك ليعطي نواتج التفاعل عندما تصبح إحدى درجات الحرية الاهتزازية انتقالية في اتجاه واحد . وإن دالة التجزئة لهذه الدرجة الخاصة من الحرية نكتب كالآتي :

$$Z_{\ddagger}^{\ddagger} = (2\pi m kT)^{1/2} \left(\frac{\delta}{h} \right) \quad \dots (31)$$

حيث h هو ثابت بلانك ، أما دالة لتجزئة الكلية Z^{\ddagger} للمعقد المنشط فهي :

$$Z_{\ddagger} = Z^{\ddagger} (2\pi m kT)^{1/2} \frac{\delta}{h} \quad \dots (32)$$

حيث Z^{\ddagger} هي دالة التجزئة التي تشمل جميع درجات الحرية الأخرى ما عدا الحركة على طول إحداثي التفاعل ويمكن الحصول عليها إذا كان تركيب المعقد المنشط معروفاً وتعطى Z^{\ddagger} كالآتي :

$$Z_{\ddagger}^{\ddagger} = Z_{tr}^{\ddagger} Z_{rot}^{\ddagger} Z_{vib}^{\ddagger} Z_{el}^{\ddagger}$$

حيث Z_{tr} ، Z_{rot} ، Z_{el} ، Z_{vib} هي دوال التجزئة لدرجات الحرية الانتقالية والالكترونية والدورانية ولاهتزازية للمعقد المنشط على التوالي . وإن كل منها تعطى كالآتي :

$$Z_{tr} = \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$Z_{rot} = \frac{8\pi^2 (8\pi^2 I_a I_b I_c)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^3} \quad (\text{للمعقد المنشط غير الخطي})$$

$$Z_{el} = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^3} \quad (\text{للمعقد المنشط الخطي})$$

حيث σ هو عدد التماثل Symmetry Number وهو يساوي عدد المرات التي تعيد الجزيئة إلى وضعها الأصلي بعد تعريضها لتدوير 360° حيث لجزيئة خطية تكون $\sigma = 2$ إذا كان فيه مركز تماثل (مثل OCO , $HCCH$) وإن $\sigma = 1$ إذا لم يكن موجوداً مركز تماثل في الجزيئة (مثل OCS , $HCCF$) وإن I هو عزم القصور الذاتي Moment of Inertia .

$$Z_{vib} = \prod_{i=1}^{3N-5} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \quad (\text{للمعقد المنشط الخطي})$$

$$Z_{vib} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \quad (\text{للمعقد المنشط غير الخطي})$$

$$Z_{el} = g$$

حيث g هو احتمالية أو قابلية الانحلال Degeneracy للحالة الالكترونية الأساسية Ground Electronic State وهي تساوي واحداً للجزيئات المستقرة Stable Molecules . أما بالنسبة للأنواع التي تعمل الكثرونات مفردة (مثل NO_2 أو جذر CH_3) فإن g تساوي 2 بسبب قابلية الانحلال البرمي والأن تعيد كتلة معادلة (30) كالآتي :

$$K_{eq}^{\ddagger} = (2\pi m_e kT)^{1/2} \left(\frac{\delta}{h} \right) \frac{Z_{\ddagger}^{\ddagger}}{(Z_A^{\ddagger})^a (Z_B^{\ddagger})^b} e^{-\Delta E_0 / RT}$$

$$K_{eq}^{\ddagger} = (2\pi m_e kT)^{1/2} \left(\frac{\delta}{h} \right) K_c^{\ddagger} \quad \dots (33)$$

(حيث رمزا K_c^{\ddagger} للتعبير عن $\frac{Z_{\ddagger}^{\ddagger}}{(Z_A^{\ddagger})^a (Z_B^{\ddagger})^b} e^{-\Delta E_0 / RT}$ وهو يمثل ثابت الاتزان بدلالة التركيز ولكنه يهمل مساهمة Z_{re}^{\ddagger} وعند التعويض عن K_{eq}^{\ddagger} من معادلة (33) في معادلة (29) ينتج لنا :

$$k_2 = \frac{(2\pi m_e kT)^{1/2} \left(\frac{\delta}{h} \right) K_c^{\ddagger}}{\delta} \left[\frac{kT}{2\pi m_e} \right]^{1/2}$$

$$= \frac{kT}{h} K_c^{\ddagger} = \frac{kT}{h} \frac{Z_{\ddagger}^{\ddagger}}{(Z_A^{\ddagger})^a (Z_B^{\ddagger})^b} e^{-\Delta E_0 / RT} \quad \dots (34)$$

إن هذا التعبير لـ k_2 يجب أن يضرب بالعامل K ويسمى بمعامل النفاذية **Transmission Coefficient** الذي يمثل احتمالية تفكك المعقد المنشط لتكوين نواتج التفاعل بدلاً من رجوعه لتكوين المواد المتفاعلة وإن قيم K تقع ضمن المدى من صفر إلى واحد . وهكذا نكتب معادلة (34) كالآتي :

$$k_2 = K \frac{kT}{h} \frac{Z_{\ddagger}^{\ddagger}}{(Z_A^{\ddagger})^a (Z_B^{\ddagger})^b} e^{-\Delta E_0 / RT} \quad \dots (35)$$

هذا هو التعبير النظري المعطى بواسطة نظرية المعقد المنشط لثابت سرعة تفاعل ثنائي الجزيئة ونظراً لعدم وجود طريقة بسيطة لحساب K وأيضاً بسبب كون قيم K لمعظم التفاعلات تقع بالقرب من واحد لذا نلاحظ إهماله في الكثير من المراجع . كما إن المعادلة (35) يمكن كتابتها بالشكل التالي:

$$\ln k_2 = \text{ثابت} + m / n T - \frac{\Delta E_0}{RT} \quad \dots (36)$$

حيث m هي كمية ثابتة وهي تأخذ القيم من 0.5 - بالنسبة لتفاعل ثنائي الجزيئي بين ذرة وجزئية ولكنها تأخذ القيم من 2 - إلى 0.5 بالنسبة لتفاعل ثنائي الجزيئي بين جزيئين . وإذا أجرينا تقاصلا لمعادلة (36) نسبة إلى درجة الحرارة المطلقة T ينتج لنا :

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{\Delta E_0}{RT^2} \quad \dots (37)$$

وعند تعويض هذه المعادلة في التعريف العام لطاقة التنشيط E_a

$$E_a = RT^2 d \ln k_2 \quad \text{سينتج لنا :}$$

$$= RT^2 \left(\frac{m}{T} + \frac{\Delta E_0}{RT^2} \right) = \Delta E_0 + m RT \quad \dots (38)$$

وبما أن mRT صغيراً لذا يمكن اعتبار $E_a \approx \Delta E_0$ وتصبح المعادلة (34) كالآتي :

$$k_2 = \frac{kT}{h} \frac{Z_0^\ddagger}{(Z_A^\ddagger)^a (Z_B^\ddagger)^b} e^{-E_a/RT} \quad \dots (39)$$

وبمقارنة هذه المعادلة مع معادلة أرهينوس نرى أن عامل التردد A يساوي :

$$A = \frac{kT}{h} \frac{Z_0^\ddagger}{(Z_A^\ddagger)^a (Z_B^\ddagger)^b} \quad \dots (40)$$

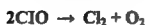
أما عند عدم إعمال mRT في معادلة (38) عندئذ تصبح معادلة (34) بالشكل التالي :

$$k_2 = \frac{kT}{h} \frac{Z_0^\ddagger}{(Z_A^\ddagger)^a (Z_B^\ddagger)^b} e^m e^{-E_a/RT} \quad \dots (41)$$

وعندئذ سيكون عامل التردد A :

$$A = \frac{kT}{h} \frac{Z^0}{(Z_A^0)^a (Z_B^0)^b} e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad \dots (42)$$

مثال (2) :



للتفاعل : $\Delta E_0 = 0$

تم اقتراح $\begin{array}{c} \text{Cl} - \text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{O} - \text{O} \end{array}$ على أساس أنه المعقد المنشط .

والآن من المعلومات المعطاة أدناه أوجد ثابت سرعة للتفاعل عند

درجة حرارة 25°C :

الجزئية	g	σ	عزم القصور الذاتي	الاهتزازات ν (s^{-1})
ClO	2	1	$4.3 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$	2.40×10^{13}
$(\text{ClO})^\ddagger$	1	2	$2.2 \times 10^{-138} (\text{kg m}^2)^3$	$4.5 \times 10^{13}, 2.1 \times 10^{13}$ $2.4 \times 10^{13}, 1.8 \times 10^{13}$ 6.0×10^{12}

الحل :

إن المعقد المنشط المتكون من أربع ذرات ينبغي أن يمتلك $6 = 6 - (4) = 3$ من درجات الحرية الاهتزازية وإن إحدى هذه الدرجات الاهتزازية للسنة قد تحولت إلى انتقالية لذا فقد دون في الجدول أعلاه خمسة اهتزازات فقط . والآن نجد أولاً

$$Z_{tr} = \left[\frac{2\pi mk}{h^2} \right]^{3/2} \quad \text{وكما يلي :}$$

$$m(\text{ClO}) = \frac{(35+16) \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 0.0084 \times 10^{-32} \text{ kg mol}^{-1} \quad \text{حيث أن :}$$

$$Z_{tr} = \left[\frac{(2\pi)(0.0084 \times 10^{-32} \text{ kg mol}^{-1})(1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(298 \text{ K})}{(6.63 \times 10^{-34} \text{ JS mol}^{-1})^2} \right]^{3/2}$$

$$= 3.53 \times 10^{32} \left[\frac{\text{kg mol}^{-1} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1}}{\text{kg}^2 \text{ m}^4 \text{ s}^{-4} \text{ mol}^{-2}} \right]^{3/2} = 3.53 \times 10^{32} \text{ m}^{-3}$$

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2}$$

$$= \frac{8\pi^2 (4.3 \times 10^{-46} \text{ kg mol}^{-1}) (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K})}{(1) (6.63 \times 10^{-34} \text{ Js mol}^{-1})}$$

$$= 3.20 \times 10^2 \quad (\text{جزئية غطية})$$

$$Z_{\text{vib}} = \left[1 - \exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right) \right]^{-1}$$

$$= \left[1 - \exp\left(\frac{-(6.63 \times 10^{-34})(3.4 \times 10^{13})}{(1.38 \times 10^{-23})(298)}\right) \right]^{-1} = (1 - e^{-5.48})^{-1} = 1.00$$

$$Z_{\text{el}} = g = 2$$

وهكذا فإن دالة التجزئة الكلية للمادة المتفاعلة (ClO) هي :

$$(Z^{\circ}_{\text{ClO}}) = [(3.53 \times 10^{32} \text{ m}^{-3}) (3.2 \times 10^2) (1.00) (2)]^2 = 5.1 \times 10^{70} \text{ m}^{-6}$$

ونجد ثانيًا دوال التجزئة للمعدن المنشط (ClO)₂ وكما يلي :

$$Z^{\circ}_{\text{tr}} = \left[\frac{2\pi m kT}{h^3} \right]^{3/2}$$

$$m_{(\text{ClO})_2} = \frac{(51 \times 2) \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 0.017 \times 10^{-23} \text{ kg mol}^{-1} \quad \text{وهنا تكون :}$$

$$Z^{\circ}_{\text{tr}} = \left[\frac{2\pi (0.017 \times 10^{-23} \text{ kg mol}^{-1}) (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K})}{(6.63 \times 10^{-34} \text{ Js mol}^{-1})^3} \right]^{3/2}$$

$$= 9.93 \times 10^{32} \text{ m}^{-3}$$

$$Z^{\circ}_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_a I_b I_c)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^3}$$

$$= \frac{8\pi^2 (8\pi^3 \times 4.3 \times 10^{-138})^{1/2} (1.38 \times 10^{-23} \times 298)^{3/2}}{(2)(6.63 \times 10^{-34})^3} = 2.63 \times 10^4$$

$$Z_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^6 (1 - e^{-h\nu_i / kT})^{-1}$$

والآن نوجد قيمة الحد بين القوسين (ولتكن A_i) لكل تردد ν_i وكما يلي :

$$A_1 = (1 - \exp[-h\nu_1 / kT])^{-1}$$

$$= \left(1 - \exp \left[\frac{-(6.63 \times 10^{-34})(4.50 \times 10^{13})}{(1.38 \times 10^{-23} \times 2.98)} \right] \right)^{-1} = 1.00$$

$$A_2 = 1.04$$

$$A_3 = 1.02$$

$$A_4 = 1.06$$

$$A_5 = 1.61$$

$$Z_{\text{vib}} = (1.0)(1.04)(1.02)(1.06)(1.61) = 1.81 \quad \text{وعندئذ :}$$

$$Z_{\text{rot}} = g = 1$$

وهكذا فإن دالة التجزئة الكلية للمعقد المنشط هي :

$$Z_{\text{vib}}^0 = (9.93 \times 10^{32})(2.63 \times 10^4)(1.81)(1) = 4.74 \times 10^{73} \times 10^{37} \text{ m}^{-3}$$

$$k_2 = \frac{kT}{h} \frac{Z_{\text{vib}}^0(\text{CO}_2)}{(Z_{\text{CO}}^0)^2} e^{-\Delta E_0 / RT} \quad \text{(34) والآن نستخدم معادلة}$$

$$= \frac{(1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})}{(6.63 \times 10^{-34} \text{ Js mol}^{-1})} \frac{4.74 \times 10^{73} \text{ m}^{-3}}{5.10 \times 10^{70} \text{ m}^{-6}} e^{-0/RT}$$

$$= 5.76 \times 10^{-21} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 3.47 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 3.47 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

العلاقة بين نظريتي المعقد المنشط والتصادم :

$A + B \rightarrow \text{products}$ لناخذ نفس التفاعل (ثنائي الجزيئة) السابق :

ولنهمل التركيب الداخلي للجزيئات المتصادمة وسنتعامل معها على أساس

إنها كرات صلبة ذات أصناف أقطار r_B, r_A .

وعندئذ فإن دوال التجزئة للمواد المتفاعلة هي : $Z_A^0 = Z_{tr,A}, Z_B^0 = Z_{tr,B}$ حيث أن :

$$Z_{tr,A} = \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{3/2}, Z_{tr,B} = \left(\frac{2\pi m_B kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad \dots (43)$$

إن الاختيار المناسب للحالة الانتقالية **Transition State** هو أن تكون للكرتين الصالبتين متماثلتان . وكما سبق بأن الجزيئة العادية الثنائية الذرة تمتلك على درجة واحدة من الحرية الاهتزازية . لذا فإن المعقد المنشط الثنائي الذرة لا يمتلك درجة الحرية الاهتزازية هذه لأنها تحولت إلى انتقالية على طول إحداثي التفاعل .

تبتعد هاتان الكرتان بالمسافة $r_A + r_B$ في الحالة الانتقالية وإن عزم القصور الذاتي **I** يساوي :

$$I = \mu (r_A + r_B)^2 \quad \dots (44)$$

$$\left(\mu \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) \text{ reduced mass}$$

والآن نكتب دوال التجزئة للمعقد المنشط كما يلي :

$$Z_{tr}^0 = Z_{tr}^{\cdot} \quad Z_{rot}^{\cdot} \quad \dots (45)$$

$$Z_{tr}^{\cdot} = \left(\frac{2\pi (m_A + m_B) kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad \dots (46) \quad \text{حيث أن :}$$

$$Z_{rot}^{\cdot} = \frac{8\pi^2 \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) (r_A + r_B)^2 kT}{h^2} \quad \dots (47)$$

وعند تعويض معادلتني (43) ، (45) في معادلة نظرية المعقد المنشط (165) فإننا سنحصل على معادلة مشابهة لمعادلة نظرية التصادم . وهكذا فإن نظرية المعقد المنشط تختزل لتصبح ممتثة لنظرية التصادم عندما نهمل تركيب الجزينات .

الصياغة الترموديناميكية لنظرية المعقد المنشط :

إن صياغة نظرية المعقد المنشط غالباً ما يعبر عنها بدلالة دوال ترموديناميكية بدلا من دوال التجزئة ولناخذ التفاعل الثنائي الجزينة مرة أخرى التالي :

$$A + B \rightleftharpoons (AB^{\ddagger}) \rightarrow \text{products}$$

والآن بما أن :

$$\Delta G^{\ddagger}_c = -RT \ln K^{\ddagger}_c = -RT \ln [K^{\ddagger}_c (c^{\circ})^{\Delta |v|}] \quad \dots (48)$$

حيث للعلامة $(AB^{\ddagger}) = A + B + \dots$ تكون $\Delta |v| = 1 - n$ وإن n هي جزئية التفاعل وعندئذ نكتب :

$$\Delta G^{\ddagger}_c = -RT \ln [K^{\ddagger}_c (c^{\circ})^{n-1}] \quad \dots (49)$$

وباستخدام هذه المعادلة يمكننا كتابة معادلة (34) بالشكل التالي :

$$k_1 = \frac{KT}{h} (c^{\circ})^{1-n} e^{-\Delta G^{\ddagger}_c / RT} \quad \dots (50)$$

$$\Delta G^{\ddagger}_c = \Delta H^{\ddagger}_c - T\Delta S^{\ddagger}_c$$

عندئذ تصبح معادلة (50) كالآتي :

$$k_1 = \frac{KT}{h} (c^{\circ})^{1-n} e^{-\Delta S^{\ddagger}_c / R} e^{-\Delta H^{\ddagger}_c / RT} \quad \dots (51)$$

إن الكميات ΔG^{\ddagger}_c , ΔH^{\ddagger}_c , ΔS^{\ddagger}_c هي التغير في طاقة جيبس الحرة والإنتالبي والانتروبي للتشبيط عند درجة حرارة T عندما يكون مول

واحد من AB^* موجود في حالته القياسية قد تكون من مواد نقية منفصلة في حالاتها القياسية .

والآن إذا أخذنا لوغاريتم طرفي معادلة (48) ثم أجرينا تقاضلاً نسبة إلى درجة الحرارة T فإننا منحصل على الصيغة التالية :

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_2^*}{dT} \quad \dots (52)$$

وبما أن ثابت التوازن K_2^* هو بدلالة التراكيز عندئذ ووفقاً لمعادلة فانست هوف Van't Hoff Equation .

$$\frac{d \ln K_2^*}{dT} = \frac{\Delta U_2^0}{RT^2}$$

نكتب معادلة (52) كما يلي :

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{RT + \Delta U_2^0}{RT^2} \quad \dots (53)$$

وبمقارنة معادلة (53) هذه مع معادلة التعريف العام لطاقة

$$\text{التشيط} \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \text{يثبت لنا أن :}$$

$$E_a = RT + \Delta U_2^0 \quad \dots (54)$$

$$\Delta U_2^0 = \Delta H_2^0 - \Delta (PV)_2 \quad \text{وبما أن :}$$

إن الحد $\Delta (PV)_2$ صغير جداً في الأنظمة الصلبة والسوائل عند ضغوط

عادية وبالإمكان إهمال هذا الحد سيكون :

$$E_a \approx RT + \Delta H_2^0 \quad \dots (55)$$

أما للتفاعلات الغازية المثلالية فلن :

$$\Delta U_{\ddot{}}^{\circ} = \Delta H_{\ddot{}}^{\circ} - (1 - n) RT \quad \dots (56)$$

ففي تفاعلات أحادية الجزيء فإن (1 - n) تساوي صفراً وتصبح معادلة (54) أو معادلة (55) قابلة للاستخدام . أما بالنسبة لتفاعلات ثنائية الجزيئة فإن (1 - n) تساوي 1 - وهذا يتصبح معادلة (56) :

$$\Delta U_{\ddot{}}^{\circ} = \Delta H_{\ddot{}}^{\circ} + RT \quad \dots (57)$$

وعند تعويض معادلة (57) في معادلة (54) نحصل على : $E_a = \Delta H_{\ddot{}}^{\circ} + 2RT$ أو بصورة عامة لتفاعل ذو جزيئة n نكتب :

$$E_a = \Delta H_{\ddot{}}^{\circ} + nRT \quad (\text{لتفاعل غازي}) \quad \dots (58)$$

إن انتروبي التنشيط العملي يمكن حسابه من ثابت السرعة عند درجة حرارة معلومة ومن طاقة التنشيط العملية . ولتأخذ عملية الدايمة Dimerization للبيوتاديين التالية :



حيث وجد من درجة حرارة 440 K إلى 600 K أن ثابت السرعة

$$k_2 = 9.2 \times 10^9 \exp(-99.12 \text{ kJ} / RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{العملي } k_2 \text{ يساوي :}$$

ومن معادلة (189) وعند درجة حرارة 500 K يكون :

$$\Delta H_{\ddot{}}^{\circ} = 99.12 \text{ kJ} - \left(\frac{2 \times 8.3 \times 600}{10^3} \right) \text{ kJ} = 89.16 \text{ kJ}$$

وباستخدام معادلة (182) وعند درجة حرارة 600 K نحصل على :

$$\Delta S_{\ddot{}}^{\circ} = -76.6 \text{ J.K}^{-1}$$

يعطي $\Delta S_{\ddot{}}^{\circ}$ العملي أحد أحسن الدلالات حول طبيعة الحالة الانتقالية وإن

انتروبي التنشيط $\Delta S_{\ddot{}}^{\circ}$ الموجب يعني أن انتروبي المعقد أكبر من انتروبي

المواد المتفاعلة .

إن المعقد الضعيف للترابط **Loosely Bound Complex** يمتلك انتروبي أعلى مما يمتلكه المعقد القوي للترابط **Tightly Bound Complex** وفي أغلب الأحيان يحدث تناقص في الانتروبي عند الانتقال من المواد المتفاعلة إلى المعقد المنشط .

ففي تفاعل ثنائي الجزيء يتكون المعقد من تجمع أو ترابط جزيئين منفردتين وإنه سيكون هناك فقدان في الحرية الانتقالية والدورانية لذلك فلن ΔS^\ddagger تكون عادة سالبة . والآن إذا عوضنا معادلة (58) في معادلة (51) سينتج لنا :

$$k_2 = \frac{KT}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} (c^\circ)^{n-1} e^n e^{-E_a / RT} \quad \dots (59)$$

وبالمقارنة مع معادلة أرهينوس يتبين لنا أن عامل التردد A مساوي :

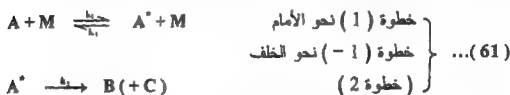
$$A = \left(\frac{KT}{h} \right) (c^\circ)^{1-n} e^n e^{\Delta S^\ddagger / R} \quad \dots (60)$$

التفاعلات الأحادية الجزيء :- Unimolecular Reactions :

إن معظم التفاعلات الأولية هي إما تفاعلات ثنائية الجزيئة $A + B \rightarrow \text{products}$ أو أحادية الجزيئة $A \rightarrow \text{products}$ والتفاعلات الأحادية الجزيئة هي إما تفاعلات أيزومرة **Isomerization** مثل $\text{Cis} - \text{CHCl} = \text{CHCl} \rightarrow \text{Trans} - \text{CHCl} = \text{CHCl}$ أو تفاعلات تفكك **Decomposition** مثل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HI}$ ومن السهل تصور كيفية حدوث التفاعلات الثنائية الجزيئة :

تتصادم جزيئات A , B وإذا كانت طاقتهمسا الحركية تزيد على طاقة التنشيط فلن التصادم سيؤدي إلى كسر الروابط وتكوين روابط جديدة . ويمكن القول بأن الجزيئة A ستكتسب طاقة التنشيط

الضرورية بواسطة التصادم مع جزيئة أخرى، وعلى أية حال يبدو أن التنشيط التصادمي يدل ضمناً على حركة للرتبة الثانية وفي ثباتين مع حركة الرتبة الأولى الملحوظة لتفاعلات أحادية الجزيئة . وأول من قام بتفسير ذلك حيث اقترح لتفسير التفاعل الأحادي الجزيئة . $A \rightarrow B + C$ والميكانيكية التالية :



إن A^* هي جزيئة A التي تمتلك طاقة اهتزازية تكفي للتفكك أو حدوث أبزومرة أي أننا طاققتها الاهتزازية تزيد على طاقة التنشيط للتفاعل $A \rightarrow \text{products}$: ونسمي A^* بالجزيئة الطاقية **Energized Molecule** : إن A^* هي ليست معدة منشط بل هي ليس أكثر من إنها جزيئة A في مستوى طاقي اهتزازي عال وتنتج الجزيئات الطاقية A^* من تصادم A مع جزيئة M (الخطوة 1) في الميكانيكية (61) في هذا التصادم تتحول طاقة حركية من M إلى طاقة اهتزازية لـ A .

و M هي أية جزيئة يمكنها تهيج A إلى مستوى اهتزازي أعلى وعليه فإن M يمكن أن تكون جزيئة A أخرى أو جزيئة ناتج التفاعل أو جزيئة من نوع موجود في الغاز أو المحلول ولكنها غير موجودة في معادلة التفاعل الإجمالية . وعندما تكون A^* فإنها إما أن (أ) تفقد طاقتها لترجع إلى A وهذا الطريق يسمى طريق الخمود ، بواسطة تصادم تتحول فيه طاقة اهتزاز A^* إلى طاقة حركية لجزيئة M (الخطوة 1 -) أو (ب) تتحول لتعطي النواتج $B + C$ (الخطوة 2) . والآن نكتب سرعة للتفاعل بوحدة الحجم كما يلي :

$$r = \frac{d[B]}{dt} = k_2 [A^*] \quad \dots (62)$$

وعد تطبيق طريقة الحالة المستقرة Steady - State Approximation للجزيء الفعال A^* منحصل على :

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 = k_1 [A] [M] - k_{-1} [A^*] [M] - k_2 [A^*]$$

$$[A^*] = \frac{k_1 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \quad \dots (194)$$

وعند تعويض معادلة (63) في معادلة (62) ينتج لنا :

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \quad \dots (64)$$

ولهذه المعادلة توجد حالتان محدوتان تعتمدان على المقادير النسبية للحدود في مقام المعادلة (64) :

إذا كان $k_2 \gg k_1 [M]$ فيمكننا إذن إهمال k_2 وتصبح المعادلة كالآتي :

$$r = \left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \right) [A] \quad (k_1 [M] \gg k_2) \quad \dots (65)$$

وإذا كان $k_1 [M] \gg k_2$ فإننا سنهمل $k_1 [M]$ ومنحصل على :

$$r = k_1 [A] [M] \quad (k_1 [M] \gg k_2) \quad \dots (66)$$

إن الحالة المحددة في المعادلة (65) لتفاعلات غازية يمكن أن تسمى بحالة الضغط العالي ، طالما إنه عند الضغوط العالية فإن التركيز $[M]$ يكون كبيراً وبالتالي فإن $k_1 [M]$ هي أكبر بكثير من k_2 . أما الحالة المحددة في المعادلة (66) فتسمى بحالة الضغط المنخفض .

والآن عند حالة الضغط العالي وحيث $k_2 \gg k_1 [M]$ ستكون سرعة تفاعل الخمود أي سرعة تفاعل فقدان الطاقة والرجوع إلى المواد المتفاعلة أي : $A^* + M \rightarrow A + C$ أكبر بكثير من سرعة التفاعل $A^* \rightarrow B + C$ وإن الخطوات 1 , 1 - هما في اقتران وعندئذ فإن الخطوة 2 (الأحادية الجزيئية)

البطيئة ستكون الخطوة المحددة لسرعة التفاعل وهذا يعني أننا سنحصل على حركية من الرتبة الأولى (معادلة (65)) .

لما عند حالة الضغط المنخفض وحيث $k_2 \ll k_1 [M]$ سيحدث العكس . أي أن سرعة التفاعل $A \rightarrow B + C$ ستكون أكبر بكثير من سرعة تفاعل الخمود ، وعندئذ فالخطوة المحددة لسرعة التفاعل هي التفاعل التالي الجزيئية $A + M \rightarrow A^* + M$ التي هي بطيئة نسبياً بسبب القيم المنخفضة لكل من التركيزين $[A]$ ، $[M]$ وبالتالي ستكون عندنا حركية من الرتبة الثانية .

ونجد إن الفكرة الأساسية في ميكانيكية لنيمان هي التأخير الزمني أو الفاصل الزمني **Time Lag** الموجود بين تهييج A (إلى A^*) وتفكك A^* إلى النواتج . إن هذا الفاصل الزمني يسمح لـ A^* بملوك طريق الخمود أي فقدان الطاقة والرجوع إلى A . وقريباً من التزان الخطوتين (1) ، (1 -) سنحصل على حركية من الرتبة الأولى .

لما عند الحد حيث يكون عمر A^* صغراً فإن التفاعل سوف يصبح $A + M \rightarrow B + C$ وسيكون من الرتبة الثانية . أي أن الجزيء المهيج A^* يمتلك عمراً (ليس صغراً) محدداً لأن الجزيء يمتلك عدة روابط ويحتاج إلى وقت لتركز الطاقة الاهتزازية في الرابطة الكيميائية المعينة التي تنكسر في التفاعل $A \rightarrow \text{Products}$.

وبهذا فحين نتوقع لجزيء يحوي رابطة واحدة (مثل I_2) عدم القابلية على التفكك بتفاعل أحادي الجزيئية . إن ثابت السرعة k_{uni} (حيث uni هي مختصر من كلمة أحادي **Unimolecular**) لتفاعل أحادي الجزيئية التجريبي هو :

$$r = k_{uni} [A] \quad \dots (67)$$

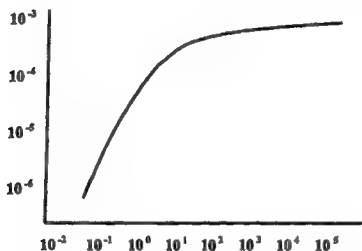
حيث r هي سرعة التفاعل الملحوظة . وعند مقارنة (67) مع معادلة (65) نجد :

$$K_{uni} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} [M] + k_2} \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 / [M]} \quad \dots (68)$$

وعند الضغط العالي فإن k_{uni} تصبح :

$$(k_{uni})_{p=\infty} = k_1 k_2 / k_{-1} \quad \dots (69)$$

وكما انخفض الضغط البدائي P_0 لعملية فإن k_{uni} ستخفض (لأن التركيز $[M]$ سوف يتناقص) . وعند ضغوط بدائية منخفضة جدًا فإن k_{uni} ستساوي k_1 $[M]$ وإن هذا الهبوط في k_{uni} مع انخفاض P_0 قد تم إثباته عمليًا والشكل التالي يصور لنا ذلك :



ثابت السرعة الملحوظ للتفاعل الأحادي الجزيئية : $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$
 عند 230° كثافة الضغط البدائي P_0

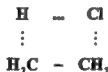
وإن هبوط k_{uni} من قيمته عند الضغط العالي يبدأ عادة عند ضغط مداه بين 10 torr (10 torr هي تورشيلي) إلى 200 torr . والآن كيف يمكننا استخدام نظرية المعقد المنشط لحساب k_{uni} ؟ حيث إن سرعة تكون الجزيئات المهيجة اهتزازيًا A^* عند منطقة الهبوط (حيث الضغط المنخفض) هي أقل من تلك المطلوبة للحفاظ على توزيع بولتزمان لـ A^* . وطالما أن معادلة نظرية المعقد المنشط تستند على وجود توزيع بولتزمان المتوازن للحالات

المتفاعلة لذا فإنه من غير الممكن استخدام معادلة (34) للتفاعل الكلي $A \rightarrow \text{Products}$ في منطقة الهبوط .

ولكن في منطقة الضغط العالي فإن توزيع بولتزمان لـ A^* سيبقى محفوظاً وبذلك يمكن استخدام نظرية المعقد المنشط في حساب $(k_{\text{ent}})_{p=\infty}$ ثابت المبرعة العملي عند الضغط العالي . ونكتب معادلة هذه النظرية لهذه الحالة كالآتي :

$$(k_{\text{ent}})_{p=\infty} = \frac{kT}{h} \frac{z_{\ddot{A}^*}^0}{z_A} e^{-\Delta E_0/RT}$$

فمثلاً للتفكك الأحادي الجزيء $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl}$ يمكن أن تكون الحالة الانتقالية بالشكل :



وطالما أن المعقد المنشط يمتلك نفس كتلة الجزيء المتفاعل A

$$z_{\ddot{A}^*}^0 = z_{\text{tr},A} \quad \text{عندئذ يكون :}$$

وفي حالة كون المعقد المنشط قوي الارتباط فإن أبعاده وعزوم القصور الذاتي له ستكون مماثلة لنظيراتها في الجزيئة المتفاعلة A ونبعاً لذلك فإن :

$$\frac{z_{\ddot{A}^*}^0}{z_A} \approx \frac{z_{\text{tr}}^0}{z_{\text{tr},A}} \quad \text{وهكذا يمكننا أن نكتب لهذا المعقد المنشط الآتي :}$$

وينبغي أن نتذكر أن المعقد المنشط يمتلك درجة حرية اهتزازية واحدة أقل مما يمتلكه الجزيء المتفاعل A . هذه الدرجة الاهتزازية قد تحولت إلى انتقالية على طول إحداثي التفاعل) .

التفاعلات في المحاليل : Reactions in Solutions :-

إن معظم المواضيع التي تطرقنا لها سابقاً في هذا الفصل تنطبق على حركية الأطوار الغازية والسائلة . أما الآن فسوف نركز اهتمامنا على مجالات حركية التفاعلات التي تحدث في المحاليل فقط .

تأثير المذيب على ثوابت السرعة :

إن الفرق بين تفاعلي الطور الغازي والطور السائل هو وجود المذيب وإن سرعة التفاعل يمكن أن تعتمد بدرجة كبيرة على المذيب المستخدم . فمثلاً ندون أدناه قيم ثوابت السرعة عند 25°C للتفاعل الثاني المرتبة .



في ثلاث مذيبات هي (أميدات معوضة) مختلفة :

المذيب Solvent	HCl (O) NH ₂	HCl (O)N (H) CH ₃	HCl (O) N (CH ₃) ₂
ثابت السرعة k (dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	5 × 10 ⁻⁶	1.4 × 10 ⁻⁴	4 × 10 ⁻¹

إن مصادر تأثيرات المذيب على سرعة التفاعلات هي عديدة . فالمواد المتفاعلة تتذوب عادة حيث التذوب هو ارتباط جزيئة المذاب لواحده أو أكثر من جزيئات المذيب (وإن درجة التذوب تتغير بتغير المذيب وبالتالي سيؤثر ذلك على ثابت السرعة k . حيث إن معظم التفاعلات في المحلول تتضمن وجود أيونات أو جزيئات قطبية، وهنا تعتمد القوى الكهروستاتيكية (Electrostatic Forces) بين المواد المتفاعلة على ثابت عزل (Dielectric Constant) المذيب .

إن معدل سرعة التفاعلات أي السريعة جداً ، في المحلول يمكن أن تتحدد بالمرعة التي يمكن عندها لجزيئتين متفاعلين بالانتشار

خلال المذيب والالتقاء من بعضها البعض وهنا فإن لزوجة المذيب ستؤثر على k .

ولقد وجد لبعض التفاعلات الأحادية الجزيئية وبعض التفاعلات الثنائية الجزيئية بين مواد متفاعلة غير قطبية بأن ثابت السرعة لا يتغير جوهرياً عند تغير المذيب . فمثلاً ندون أنهاء ثوابت السرعة عند 25°C لتفاعل دايمة السايكلوبنتادين $2\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12}$ في طور الغاز وفي وجود ثلاث مذيبات :

الوسط Medium	غاز gas	CS_2	C_6H_6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
ثابت السرعة k ($\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)	6×10^{-6}	6×10^{-6}	10×10^{-6}	20×10^{-6}

وعندما يكون المذيب مادة متفاعلة فإنه من غير الممكن تعيين رتبة التفاعل بالنسبة إلى المذيب .

تأثير القفص المذيب : The Solvent Cage Effect :-

عند ضغط منخفض أو معتدل فإن جزيئات غاز تكون متباعدة فيما بينها وتتحرك بحرية بين التصادمات . أما في السوائل فهناك فراغات قليلة بين الجزيئات والأخيرة هي مقيدة الحركة أي لا تتحرك بحرية . وبدلاً من ذلك يمكن تصور جزيئة معينة على أساس إنها محاطة بقفص Cage مكون من الجزيئات الأخرى . وإن الجزيئة المعينة ترتطم بجدار القفص عدة مرات قبل أن تتحضر خلال الجزيئات المحيطة المتراصة لتنتشر خارج هذا القفص .

إن الحركة المقيدة في السوائل تعيق تلاقي جزيئتي المذاب المتفاعلة (A, B) من بعضها البعض في المحلول . وعلى أية حال إذا تم وإن التقت جزيئة A بـ B فإنهما سيحاطان بقفص من جزيئات المذيب والتي تجعلهما قريبين من

بعضهما لفترة طويلة نسبياً وخلالها سيتصادمان فيما بينهما ومع جدران القفص عدة مرات .

إن العملية التي فيها تنتشر A , B مسوية ليصبحا متجاورين تسمى المجابهة Encounter وإن كل مجابهة تتضمن العديد من التصادمات بين A , B بينما هما يبقيان مقيدتين في القفص المذيب . وفي حالة الغاز لا يوجد تمييز بين التصادم Collision والمجابهة ستتصادم فيما بينهما من 20 إلى 200 مرة قبل أن تنشر خارج القفص . ونبين ما هو الدليل العملي لتأثير القفص ؟

تمكن العلماء من إعطاء دليلاً عملياً بدراساتهم للتفكك الكيميائي الضوئي لمزيج من CH_3NNCH_3 و CD_3NNCD_3 حيث عند امتصاص الضوء تتفكك الجزيئات لتعطي N_2 و $2CH_3$ (أو $2CD_3$) ومن ثم تتحد جذور المثلث لتعطي الإيثان .

وعندما ينجز التفاعل في طور الغاز فإن الإيثان المتكون يتضمن CH_3CH_3 , CH_3CD_3 , و CD_3CD_3 بنسب تشير إلى الامتزاج العشوائي بين CD_3 و CH_3 , قبل إعادة اتحادها . وعندما يجري التفاعل في مذيب خامل مثل الأيزوأوكتان نحصل على CH_3CH_3 , CD_3CD_3 , وإن غياب CH_3CD_3 يبين لنا بأن القفص المذيب قد حفظ جذري المثلث المتكونة من الجزيئة الأم مسوية إلى أن تم اتحادهما .

تفاعلات الانتشار - المصادم : Diffusion-Controlled Reaction :-

إذا افترضنا بأن طاقة التنشيط للتفاعل الأسامي ثنائي الجزيئة $A + B \rightarrow \text{Products}$ في المحلول تكون منخفضة جداً، فلنبا سنوقع وجود إمكانية حدوث تفاعل عند كل تصادم . وطالما أن كل مجابهة في محلول تتضمن حوالي 100 تصادم، فإنه من الأرجح أن يتفاعل A , B في كل

مرة تحدث مجابهة بينهما . وعندئذ مستعصي سرعة التفاعل بواسطة عدد مجابهات $A - B$ بالثانية .

وهذا يعني بأن تصارع A , B للانتشار _ نحو بعضهما البعض خلال المذيب (وحده معين سرعة التفاعل . وإن التفاعل الذي يحدث بعد كل عملية مجابهة A , B يدعى بتفاعل الانتشار السائد، وقد اشتق سمولجوسكي Smoluchowski التعبير النظري التالي لثابت السرعة k_D لتفاعل الانتشار السائد :

$$k_D = 4\pi N_0 (r_A + r_B) (D_A + D_B) \quad \dots (70)$$

(حيث $A \neq B$ وغير أيونية) . كما إن D_B , D_A هما معاملي انتشار A , B في المذيب على التوالي . وإن r_B , r_A يشيران إلى نصفي قطري جزيئتي A , B . أما N_0 فهو عدد أفوجادروا إن سرعة تفاعل الانتشار السائد $A + B \rightarrow \text{Products}$ هي :

$$r = - \frac{d[A]}{dt} = k_D [A] [B]$$

وعندما تكون A , B متماثلتان فلن سرعة تفاعل الانتشار السائد

$$r = - \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k_D [A]^2 \quad \text{حيث } 2A \rightarrow \text{Products}$$

وبسبب وجود العامل $\frac{1}{2}$ لذا يجب إضافته لمعادلة (70) عندما

تكون $A = B$ سيكون :

$$k_D = 2\pi N_0 (r_A + r_B) (D_A + D_B) \quad (71) \quad \text{حيث } A = B \text{ غير أيونية}$$

$$D_A = D_B, r_A = r_B \quad \text{وهنا تكون}$$

إن المعادلتين (70) , (71) تستخدمان عندما تكون A , B غير مشحونتين . وإذا كان A , B أيونات ، فإن التجاذب الكولومبي القوي أو التنافر بالتأكيد سيؤثر على سرعة المجابهة . وقد استطاع ديبي Debye

أن يعطي ثابت السرعة لتفاعلات الانتشار المساند الأيونية في محاليل مخففة جدًا كالآتي :

$$k_D = 4\pi N_0 (D_A + D_B) (r_A + r_B) \frac{W}{e^2 - 1} \quad \text{... (72)} \quad \text{(حيث } A \neq B \text{ أيونية)}$$

$$W = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r kT (r_A + r_B)} \quad \text{... (73)} \quad \text{حيث أن :}$$

وهنا z_A, z_B تمثلان عددي الشحنة لـ A, B على التوالي . أما k فهو ثابت بولتزمان و e هي شحنة البروتون ، أما ϵ_r و ϵ_0 فهما ثابتت العزل الكهربائي للمذيب ونفاذ به للفراغ . Permittivity of Vacuum . وباستخدام قيم (بوحدات دولية) k, e, ϵ_0 وهي :

$$8.854 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4 \text{ A}^2, 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}, 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

على التوالي وقيمة ثابت العزل الكهربائي للماء $\epsilon_r = 78.4$ عند 25°C ، فإنه يمكننا تدوين القيم التالية للماء إذا أخذنا $r_A + r_B$ على أساس إنها تساوي 5 أنجستروم :

$z_A z_B$	1, 1	2, 1	2, 2	1, - 1	2, - 1	2, - 2	3, - 1
$W / e^2 - 1$	0.45	0.17	0.019	1.9	3.0	5.7	4.3

ومن أجل معرفة فيما إذا كان التفاعل هو تفاعل الانتشار المساند أم لا ، ينبغي علينا مقارنة ثابت السرعة k الملحوظ المحصل عليه عمليًا مع k_D المحسوب من إحدى المعادلات المذكورة أعلاه .

ويتم قياس ثوابت السرع للتفاعلات السريعة جدًا في المحلول بواسطة طريقة التراخي التي سبق أن أشرنا إليها . وقد وجد أن جميع تفاعلات أيونات H_3O^+ في التفاعل $\text{H}_3\text{O} + \text{OH} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ الذي يمثل $k = 1.4 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ عند درجة حرارة 25°C .

والآن عند استخدام معاملات الانتشار ($D_{H_2O^+ D_{OH^-}}$) المعروفة للأيونات فإذا عوضنا عن $r_A + r_B$ بـ 8 \AA - ولكن 8 \AA أكبر بكثير من مجموع نصفي قطري H_2O ، OH^- - ومع ذلك فقد تم تبرير استخدام 8 \AA بدلاً عن $(r_A + r_B)$ حيث اقترح بأن المواد المتفاعلة هي :



أي أن أيون H_3O^+ يتحد (أو يتأوب) مع ثلاث جزيئات ماء حيث يمكن لكل H (في H_3O^+) أن يترابط برابطة هيدروجينية مع أوكسجين جزيئة ماء . أما أيون OH^- ففيه يمتلك الأوكسجين ثلاث أزواج من الإلكترونات غير المشتركة في ترابط ، وبذلك يساهم كل من هذه الأزواج الإلكترونية الحرة الثلاث في تكوين رابطة هيدروجينية مع جزيئة ماء . وقد لوحظ وجود $H_7O_4^-$ في أطيف الكتلة كتأييد على صحة الاقتراح أعلاه .

إن معادلتى (70) ، (72) يمكن تبسيطها باستخدام معادلة أينشتاين - ستوك $\left(D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \right)$ وكما يلي :

$$D_A = \frac{kT}{6\pi\eta r_A} = \frac{RT}{N_0 (6\pi\eta r_A)} , \quad D_B = \frac{kT}{6\pi\eta r_B} = \frac{RT}{N_0 (6\pi\eta r_B)} \quad \dots (74)$$

حيث η تمثل لزوجة المذيب و k هو ثابت بولتزمان . وعدد التعويض عن D_B ، D_A من معادلة (74) في معادلة (71) ينتج لنا :

$$k_D \approx \frac{2RT}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} = \frac{2RT}{3\eta} \left(2 + \frac{r_A}{r_B} + \frac{r_B}{r_A} \right) \quad \dots (75)$$

إن قيمة $\left(2 + \frac{r_A}{r_B} + \frac{r_B}{r_A} \right)$ هي بالأحرى غير حساسة للنسبة $\frac{r_A}{r_B}$. وطالما أن المعالجة أعلاه هي تقريبية فإنه بالإمكان أخذ $r_A = r_B$. وعندئذ نجد أن :

أولاً: في حالة $A \neq B$ (وغير أيونية) فإن :

$$k_D \approx \frac{2RT}{3\eta} \left(2 + \frac{r_A}{r_B} + \frac{r_B}{r_A} \right) \approx \frac{2RT}{3\eta} (2 + 1 + 1) \approx \frac{8RT}{3\eta} \quad \dots (76)$$

ثانياً: في حالة $A = B$ (وغير أيونية) يكون :

$$k_D \approx \frac{2RT}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} \approx \frac{2RT}{3\eta} \frac{(2r_A)^2}{r_A^2} \approx \frac{8RT}{3\eta} \quad \dots (77)$$

إن لزوجة الماء عند 25°C هي $\eta = 8.9 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ وعند تعويضها في معادلة (76) سينتج لنا $k_D \approx 0.7 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ الانتشار المساند الغير أيوني وحيث $A \neq B$.

أما العامل $\left(\frac{W}{e^v - 1} \right)$ فيتبين من القيم المدونة أعلاه بأنه يتراوح من 0.5 إلى 0.01 للأيونات المتشابهة الشحنة .

ومن 2 إلى 10 للأيونات المختلفة الشحنة وعلى هذا الأساس لأجل إيجاد k_D لتفاعل الانتشار المساند الأيوني يجب أن نضرب k_D بعامل من 2 إلى 10 في حالة الأيونات المختلفة الشحنة وبالعامل من 0.5 إلى 0.01 في حالة الأيونات المتشابهة الشحنة . وهكذا فإن k_D هو $10^8 - 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ في الماء وعند درجة حرارة 25°C . وهذه القيمة تعتمد على الشحنات وعلى حجم المواد المتفاعلة .

إن أغلبية التفاعلات في المحلول هي ليست تفاعلات الانتشار المساند . وبصورة عامة تصنيف التفاعلات الكيميائية إلى :

(أ) التفاعلات الكيميائية المسندة : Chemically – Controlled Reactions :-

وفيها تكون سرعة التفاعل الكيميائي بين جزيئات A , B في القفص المنzip أقل بكثير من سرعة انتشار A , B نحو بعضهما البعض خلال المنzip .

(ب) تفاعلات الانتشار المبدأ : Diffusion – Controlled Reactions :-

وفيها تكون سرعة الانتشار أقل بكثير من سرعة التفاعل الكيميائي .

(ج) تفاعل المزيج المبدأ : Mixed – Control Reactions :-

وفيها تكون سرعة التفاعل الكيميائي وتفاعل الانتشار متقاربة .

نظرية المعقد المنشط للتفاعلات (في محلول) الكيميائية السائدة :

تعطى نظرية المعقد المنشط للتفاعل الأساسى



$$r = \left(\frac{[AB^{\ddagger}]}{2} \right) \left(\frac{\bar{v}}{\delta} \right) \quad \dots (78)$$

حيث $[AB^{\ddagger}]$ هو التركيز المولارى للمعقد المنشط . وإن هذا التركيز

يظهر في تعبير قانون السرعة بغض النظر عن كون النظام مثاليًا أو غير مثالي

لأن r تحدد دائمًا بدلالة التغير في التركيز .

$$\text{إن المعادلة } K_m^{\ddagger} = \frac{[AB^{\ddagger}]}{[A][B]} \text{ تعبر عن الاتزان الظاهري}$$

المعطى بدلالة التركيز بين المواد المتفاعلة والمعقد المنشط لتفاعل الغاز المثالي .

وإذا أخذنا اللامالية بنظر الاعتبار فلنأخذ سوف نستعمل التراكيز

في ثابت التوازن الظاهري بالفعاليات ويصبح ثابت التوازن بدلالة

الفعالية K_m^{\ddagger} كما يلي :

$$\left[K_m^{\ddagger} \right]_s = \frac{a_s^{\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{y_s^{\ddagger}}{y_A y_B} = \frac{([AB^{\ddagger}]/c^{\circ})}{([A]/c^{\circ})([B]/c^{\circ})} \quad (79)$$

حيث $c^\circ \equiv 1 \text{ mol dm}^{-3}$ (إن وجود c° في حدود التركيز هو لأن
 للفعاليات ومعاملات الفعاليات وثابت الاتزان المعبر عنه بدلالة الفعاليات K_a°
 جميعها مجردة من للوحدات .

والآن عند التعويض عن $[AB^\circ]$ من معادلة (78) وعن \bar{V} في معادلة
 (79) ينتج لنا :

$$r = \frac{1}{2} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\circ} K_a^\circ [A][B] (c^\circ)^{-1} \left(\frac{2kT}{\pi m_c} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\sigma} \right) \dots (80)$$

وبصورة مماثلة لمعادلة (164) نكتب العلاقة بين K_{eq}° وثابت الاتزان
 K_a كالآتي :

$$K_{eq}^\circ = (2\pi m_c kT)^{1/2} \left(\frac{1}{\sigma} \right) K_a^\circ \dots (81)$$

وعند تعويضها في معادلة (80) ينتج لنا :

$$r = \frac{kT}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\circ} (c^\circ)^{-1} K_a^\circ [A][B] \dots (82)$$

وبما أن :

عندئذ يكون ثابت السرعة k_2 معطي كالآتي :

$$k_2 = \frac{kT}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\circ} (c^\circ)^{-1} K_a^\circ \dots (83)$$

وإن اختلاف هذه المعادلة للغاز المثالي :
 هو احتوائها على معاملات للفعالية :

والآن بسبب التداخلات القوية بين الجزيئات في المحلول فإنه من

غير الممكن التعبير عن K_{eq}° أو K_a° بدلالة دوال التجزئة وهكذا فإن حساب k_2
 من الخواص الجزيئية يكون غير عملي بالنسبة للتفاعلات في المحلول إن كل من

K_a° , K_b° يعتمد على درجة الحرارة والضغط والمذيب ولكنها لا تعتمد على تركيز المذاب .

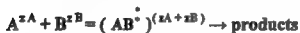
وعند التخفيف اللانهائي فإن معاملات الفعالية تصبح مساوية لواحد وعندئذ تختزل المعادلة (83) للصيغة التالية :

$$k_2^\infty = \frac{kT}{h} (c^\circ)^{-1} K_a^\circ \quad \text{عند التخفيف اللانهائي} \quad \dots (84)$$

(حيث k_2^∞ هو ثابت السرعة للتخفيف اللانهائي ويرمز له أحياناً بـ k_2°)
وعند ثبات كل من درجة الحرارة والضغط والمذيب فإن معادلة نظرية المعدن المنشط (83) تأخذ الشكل التالي :

$$k_2 = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\circ} k_2^\infty \quad \dots (85)$$

إن هذه المعادلة تدعي معادلة برونشترد - جيرم Bronsted - Bjerrum Equation وإن مقارنتها بتبين أن γ تساوي $\frac{1}{\gamma^\circ}$ والآن لكتب التفاعل الأولي (الثنائي الجزيئة) بالصيغة الأيونية التالية :



ونأخذ لوغاريتم طرفي معادلة (85) :

$$\log k_2 = \log k_2^\infty + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma^\circ \quad \dots (86)$$

وبالاعتماد على معادلة ديبياي - هيكل في المحاليل المخففة والتي تربط معاملات الفعالية γ_i بالقوة أو الشدة الأيونية I (بوحدة mol kg^{-1}) للمحلول :

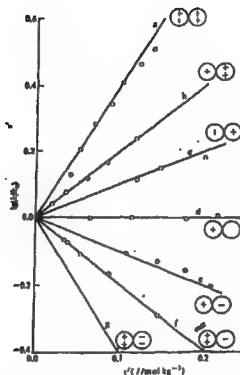
$$\begin{aligned} \log \gamma_A &= - a z_A^2 (I)^{1/2} \\ \log \gamma_B &= - a z_B^2 (I)^{1/2} \\ \log \gamma^\circ &= - a (z_A + z_B)^2 (I)^{1/2} \end{aligned} \quad \dots (87)$$

وعندئذ يمكن كتابة المعادلة (86) بالشكل التالي :

$$\begin{aligned} \log k_2 &= \log k_2^{\infty} - a \{ z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2 \} (I)^{1/2} \\ &= \log k_2^{\infty} + 2a z_A z_B (I)^{1/2} \end{aligned} \quad \dots (88)$$

إن هذه المعادلة تبين بأن ثابت السرعة لتفاعل أيوني في المحلول يعتمد على الشدة الأيونية للمحلول الذي يشتمل على الأيونات بجانب شحنات الأيونات المتفاعلة . وهذه الاعتمادية تدعى بالتأثير الحركي للملح Kinetic Salt Effect . وعندما تكون شحنات الأيونات المتفاعلة متشابهة (أي أن z_A , z_B لها نفس الشحنات ويكون حاصل ضربيهما مقدار موجب) فإن زيادة القوة الأيونية (بإضافة مثلاً أيونات خاملة Inert Ions سيزيد من قيمة ثابت السرعة k_2 .

وإذا كانت الشحنتان z_A , z_B مختلفتين (إن حاصل ضربيهما سيكون سالباً) فإن زيادة القوة الأيونية في هذه الحالة تؤدي إلى انخفاض قيمة ثابت السرعة . في حين إذا كانت إحدى المواد المتفاعلة متعادلة للشحنة (شحنتها صفر) فإن ضرب الشحنتين يساوي صفر وبالتالي فإن زيادة القوة الأيونية للمحلول لا تؤثر على ثابت السرعة . إن التأثير الحركي للملح يمكن التأكد منه عملياً باختبار أيونات مختلفة الشحنتات ورسم مخططات بين $\log k_2$ (أو $\log \frac{k_1}{k_2}$) مقابل الجذر التربيعي للقوة الأيونية . أما العامل a فهو مطوم (للماء عند درجة حرارة 25°C تكون قيمته 0.509) وبذلك تقارن معدلات ميل المخططات مع القيمة النظرية $z_A z_B$ 1.018 . والشكل التالي يبين التطبيق بين النتيجة لعملية .



والنظرية ويمكن الاستفادة أيضًا من هذه النظرية في تحديد طبيعة المعقد المنشط لتفاعل فعند إيجاد اعتمادية ثابت السرعة k_2 على القوة الأيونية يمكننا استنباط شحنة المواد المراد دراستها . والمثال أدناه يوضح هذه الاستفادة :

مثال (3) :

إن التحلل المائي للقاعدي للمركب $[Br (NH_3)_3 CO]^{2+}$ يمتلك ثابت السرعة الذي يعتمد على القوة الأيونية للمحلول كما هو مدون أدناه :

$(mol\ kg^{-1})$	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030
k_2 / k_2^0	0.718	0.631	0.562	0.515	0.475	0.447

ماذا نستنتج بشأن طبيعة المعقد المنشط في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل .

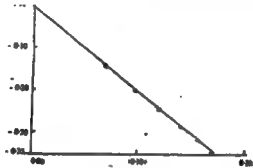
الحل:

نأخذ أولاً لوغاريتم قيم $\frac{k_2}{k_1}$ وثانياً نأخذ الجذر التربيعي للقوة الأيونية

وعليه نعد كتابة الجدول أعلاه كما يلي :

I	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030
\sqrt{I}	0.071	0.100	0.122	0.141	0.158	0.173
$\log \frac{k_2}{k_1}$	- 0.14	- 0.20	- 0.25	- 0.29	- 0.32	- 0.35

والآن نرسم $\log \frac{k_2}{k_1}$ مقابل \sqrt{I} وكما هو مبين أدناه .



وإن ميل الخط الناتج ينبغي أن يساوي $1.018 z_A z_B$.

عندنا أيون OH^- له $z_A = -1$ والمركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$

له $z_B = +2$. وعندئذ إذا كان الميل المحصل عليه من الشكل أعلاه يساوي

-2.04 - فهذا يعني أن الخطوة المحددة للسرعة تتضمن معقد منشط مكون

من الأيونين .

وبالفعل يتبين أن الميل في الشكل أعلاه يساوي -2.1 - وهذا يؤكد اشتراك

الأيونين في تكوين المعقد المنشط .

والآن نعرف ΔG^\ddagger لتفاعل في محلول كما يلي :

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln G^\ddagger \quad \dots (89)$$

وتصبح معادلة (83) بالشكل التالي :

$$k_1 = \frac{kT}{h} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma} (c^\circ)^{-1} e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad \dots (90)$$

وللتفاعلات الغير أيونية في محاليل مخففة تكون معاملات الفعالية قريبة من واحد ويمكن إهمالها لتصبح معادلة (90) بالصيغة التالية :

$$k_1 \approx \frac{kT}{h} (c^\circ)^{-1} e^{-\Delta G^\circ / RT} = \frac{kT}{h} (c^\circ)^{-1} e^{\Delta S^\circ / R} e^{-\Delta H^\circ / RT} \quad \dots (91)$$

(حيث استخدمنا العلاقة : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$)

وكما ذكرنا نوا للتفاعلات غير الأيونية في محاليل مخففة ، نهمل معاملات الفعالية الموجودة في معادلة (83) لتصبح كالآتي :

$$k_2 = \frac{kT}{h} (c^\circ)^{-1} K_1^\circ \quad \dots (92)$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين لهذه المعادلة ثم أجرينا تفاضلاً نسبة إلى درجة الحرارة T فلإننا منحصل على :

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_1^\circ}{dT} \quad \dots (93)$$

وعند تعويض هذه المعادلة في التعريف العام لطاقة التنشيط E_a ينتج لنا :

$$E_a \approx RT^2 \frac{d \ln k_2}{dT} = RT^2 \left(\frac{1}{T} + \frac{d \ln K_1^\circ}{dT} \right) \quad \dots (94)$$

وبالاعتماد على معادلة فانن هوف نكتب الآتي :

$$\frac{d \ln K_1^\circ}{dT} \approx \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \approx \frac{\Delta U^\circ}{RT^2} \quad \dots (95)$$

وعند تعويض معادلة (95) في معادلة (94) يظهر لنا :

$$E_a \approx \Delta H^\circ + RT \quad (96) \quad \text{... (لتفاعل غير أيوني في محلول مخفف)}$$

وعند التعويض عن k_2 من معادلة (91) وعن E_a من معادلة (96) في معادلة أرهنيوس $k_2 = A e^{-E_a/RT}$ فإننا نحصل على :

$$A \approx \frac{kT}{h} e^{(\Delta S^\circ - \Delta H^\circ)/R} \quad (97) \quad \text{... (لتفاعل غير أيوني في محلول مخفف)}$$

وهكذا يمكننا حساب ΔH° , ΔS° (وبالتالي ΔG°) من قيم A , E_a العملية ولا تنطبق معادلة نظرية المعقد المنشط (83) على تفاعلات الانتشار السائد والمزيج السائد وذلك لأن سرعة انتشار المواد المتفاعلة خلال المحلول ومجاهاة بعضها البعض هي التي تسيطر على سرع هذه الأنواع من التفاعلات وإلى هنا سنكتفي بهذا القدر من العرض عن التفاعلات في المحلول .

الباب التاسع

حركة التفاعلات الانزيمية

الباب التاسع

" حركية التفاعلات الإنزيمية "

(Kinetics of Enzyme Reactions)

مقدمة :

تعد دراسة الإنزيم كعامل مساعد من الدراسات المهمة في حقل حركية التفاعلات . وكما أسلفنا فإن العامل المساعد يعمل على زيادة سرعة التفاعل ولا يتأثر كيميائياً بالعملية حيث نرى أن ميكانيكية التفاعلات تكون مختلفة من واحد إلى آخر . وتشترك العوامل المساعدة في التفاعلات المختلفة بعملها وهو تقليل طاقة التنشيط للتفاعل .

وتعمل الإنزيمات كعوامل مساعدة في التفاعلات الكيميائية ممّا تسبب مضاعفة كبيرة في سرعة التفاعل ويحدود 10^6 ، إلى 10^{12} مرة وتكون أيضاً متخصصة . ونعني بهذه الخاصة أن جزيئة الإنزيم لها المقدرة على تحفيز مادة متفاعلة مناسبة وهذه المادة تدعى Substrate البادئ .

والمعروف حالياً أن الإنزيمات كافة هي جزيئات بروتينية . هذا بالرغم من الوقت الطويل الذي استغرقه الكيميائيون والبايولوجيون بالعمل على دور الإنزيمات كعوامل مساعدة، ولكن ما زال المعروف عن ميكانيكية مثل هذه التفاعلات قليلاً نسبياً حيث إن جزيئة الإنزيم عادة تحوي على موقع فعال Active Site . واحد أو أكثر للتفاعل مع المادة المتفاعلة . أما للموقع الفعال في الإنزيم فإنه يحوي على بعض مغلفات الأحماض الأمينية .

وحيث أن للإنزيم خاصية يمكن أن توضح على شكل نظرية سميت بنظرية القفل والمفتاح Lock and Key Theory . إن الموقع الفعال

قد فرض أنه يمتلك شكلاً مرناً يشبه للقفز، هي حين أن المادة المتفاعلة يمتلك شكلاً شبيهاً بالمفتاح . وأخيراً نقول أن هذه النظرية لم تلق استجابة مما أدى إلى تغييرها أو تطويرها .

المعادلات الأساسية لحركية التفاعلات الإنزيمية :

The Basic Equations of Enzyme Kinetics.

نجد عند دراسة حركية التفاعلات الإنزيمية أنه من الضروري قياس السرعة البدائية V_0 للتفاعل . والسبب الأول في هذه العملية هي لتقليل سرعة التفاعل المعاكس، حيث أن هذه السرعة تزداد بزيادة تركيز المادة المتفاعلة . والسبب الثاني فيها هو التغيرات التي ترافق التفاعل كالتغير الحراري أو التغير الحاصل بالدالة الحامضية pH .

إن مثل هذه التغيرات تؤثر في الإنزيم مما يرافقها تغير في سرعة التفاعل . والثالث هو أن الناتج من التفاعل وفي بعض الحالات، يلتحم مع الإنزيم بطريقة معينة ويعمل كمعوق للتفاعل .

وأخيراً فإن السرعة البدائية للتفاعل تتناسب مع تركيز المادة المتفاعلة المعروفة والثابتة . وبزيادة وقت التفاعل فإن تركيز المادة S سينخفض كما في الشكل التالي الذي يمثل تغير السرعة البدائية لتفاعل إريمي محفز مع تغير [S] ويوضح للشكل أن السرعة تزداد بشكل ملحوظ في تركيز مرتفعة من S ونسب المعادلة التالية العلاقة بين V_0 , S .

$$V_0 = \frac{a[S]}{b + [S]} \quad \dots (1) \quad \text{حيث أن كميات ثابتة } a, b$$

حركية ميخائيل - منتن : Michaelis - Menten Kinetics :-

لقد افترض ميخائيل ومنتن نظرية لتوضيح العلاقة بين السرعة

البيدائية والتركيز . وتوضح المعادلة التالية مخطط لكيفية حصول



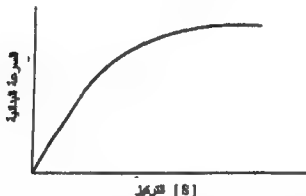
حيث أن S, E هي جزيئات الإنزيم والمادة المتفاعلة ES هو المعقد المتكون من الإنزيم والمادة المتفاعلة p هو الناتج من التفاعل .

وبما إن السرعة البدائية V_0 لتكون للناتج من التفاعل فيمكن أن يعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$V_0 = \frac{d[p]}{dt} = k_3 [ES] \quad \dots (2)$$

أما تركيز الإنزيم والمادة المتفاعلة بعد أي زمن قصير من الشروع بالتفاعل تستخرج من العلاقات :

$$[E] = [E]_0 - [ES] \quad [S] = [S]_0 - [ES]$$



العلاقة بين السرعة البدائية لتفاعل انزيمي معطر مقابل تركيز المادة المتفاعلة

عمليًا وعند توفر الشرط التالي :

$$[E]_0 \ll [S]_0 \quad \text{هذا يجعل أن} \quad [ES] \ll [S]_0 \quad \text{أو أن} \quad [S] \approx [S]_0$$

ولقد افترض ميخائيل ومنتن أن $K_2 \ll K_1$ أي أن خطوة تكوين المعقد المتوازن تكون سريعة . أما ثابت التفكك للمعقد K_2 فهو كما يلي :

$$K_1 = \frac{K_{-1}}{K_1} = \frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{([E]_0 - [ES])[S]}{[ES]} \quad \dots (3)$$

وعدد استخراص قيمة [ES] من المعادلة (3) هي :

$$[ES] = \frac{[E]_0 [S]}{K_1 + [S]} \quad \dots (4)$$

وعدد تعويض المعادلة (4) في المعادلة (2) :

$$V_0 = \frac{d[p]}{dt} = \frac{K_2 [E]_0 [S]}{K_1 + [S]} \quad \dots (5)$$

حيث نلاحظ أن المعادلة (5) تشابه المعادلة (1) حيث أن :

$$a = K_2 [E]_0$$

$$b = K_1$$

لما فهم b, a فيمكن إيضاها كما يلي :

عندما يكون تركيز المادة المتفاعلة عاليًا فإن $b \ll [S]$ أو أن :

$$V_0 = \frac{a[S]}{b + [S]} \approx \frac{a[S]}{[S]} = a = K_2 [E]_0 \quad \dots (6)$$

وتعد هذه الظروف فإن الجزيئات الإنزيمية كافة تكون في المعقد

المتكون أو أن السرعة البدائية تكون على شكل نهاية عظمى V_m عندئذ

$$V_m = K_2 [E]_0 \quad \text{نستطيع أن نقول أن :}$$

حيث أن V_m تسمى السرعة العظمى . ولنرى ماذا يحدث الآن عندما

$$\text{تكون } b = [S] \text{ نلاحظ أن تساوي هاتين القيمتين سيجعل } V_0 = \frac{a}{2} = \frac{V_m}{2}$$

أو أن تساوي مثل هذه القيم سيجعل السرعة البدائية تساوي نصف قيمة

السرعة العظمى .

تقريب الحالة المستقرة : The Steady State Approximation :-

بين العلماء أنه ليس من الضروري أن يفترض أن يكون الإنزيم والمادة

المتفاعلة في حالة توازن ثرموديناميكي مع المعقد المتكون في اشتقاق المعادلة (5)

ولهذا فقد افترضنا بعد خلط الإنزيم مع المادة المتفاعلة وبزمن قصير فإن تركيز المعد المتكون سيصل إلى قيمة ثابتة مما يجعل إمكانية تطبيق تقريب الحالة المستقرة كما يلي :

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = K_1[E][S] - K_{-1}[ES] - K_2[ES]$$

$$= K_1([E]_0 - [ES])[S] - (K_{-1} + K_2)[ES]$$

وبعد استخراج قيمة $[ES]$ نحصل على :

$$[ES] = \frac{K_1[E]_0[S]}{K_1[S] + K_{-1} + K_2} \quad \dots (7)$$

وفي التفاعل التالي :

ويربط المعادلتين (7), (2)

$$V_0 = \frac{d[p]}{dt} = K_2[ES] = \frac{K_1 K_2 [E]_0 [S]}{K_1 [S] + K_{-1} + K_2}$$

وبقسمة البسط والمقام على K_{-1} :

$$V_0 = \frac{K_2 [E]_0 [S]}{\left(\frac{K_1 K_2}{K_{-1}} \right) + [S]} = \frac{K_m [E]_0 [S]}{K_m + [S]} \quad \dots (8)$$

حيث أن K_m هو ثابت ميخائيل يعرف بالعلاقة :

$$K_m = \frac{K_{-1} + K_2}{K_1} \quad \dots (9)$$

وبمقابلة المعادلات (8) , (5) نلاحظ أنهما يتشابهان حيث أن السرعة

البدائية تعتمد على تركيز المادة المتفاعلة، وعلى وجه العموم فإن :

$$K_2 \ll K_{-1} \quad \text{عندما يكون} \quad K_m \neq K_2$$

حيث إن معالجة العلماء توضح السرعة العظمى وكما هي موضحة

$$\text{تمامًا في المعادلة (6) أي أن } [E]_0 = \frac{V_m}{K_2} \text{ . ولهذا يمكننا الآن}$$

إعادة كتابة المعادلة (8) حيث أن :

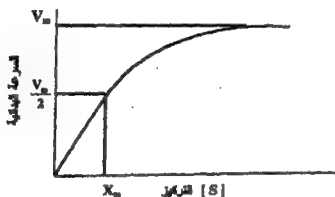
$$V_o = \frac{V_m [S]}{K_m + [S]} \quad \dots (10)$$

وعندما تكون $V_o = \frac{V_m}{2}$ ويربط هذه العلاقة مع المعادلة السابقة فإن

$$\frac{V_m}{2} = \frac{V_m [S]}{K_m + [S]} \quad \text{المعادلة النهائية هي :}$$

$$K_m = [S] \quad \text{وبعد تبسيط هذه المعادلة فإن :}$$

أي أن قيم كل من K_m , V_m يمكن تعيينهما من الرسم الموضح في الشكل التالي :



وعند رسم علاقة بين V_o مقابل $[S]$ فإنها لا تكون مفيدة في تعيين V_m بسبب صعوبة تحديد مثل هذه القيمة . عند تركيز مرتفعة من المواد المتفاعلة . لذا فإن هناك طريقة أكثر ملائمة توصل إليها وهي برسم $\frac{1}{V_o}$ مقابل $\frac{1}{[S]}$.

وعند قلب المعادلة (10) فإن :

$$\frac{1}{V_o} = \frac{K_m}{V_m [S]} + \frac{1}{V_m} \quad \dots (11)$$

ولكي نوضح ماذا يعطي V_m , K_m . فإن السرعة العظمى تمثل أعظم سرعة يحصل عليها التفاعل أو السرعة عندما يكون تركيز الإنزيم الكلي موجوداً

في المعقد . وتبين إن الثابت الحركي K_2 (بوحدة S^{-1}) في المعادلة $V_m = K_2 [E]$ يسمى العدد الانقلابي **Turnover Number** . ويعرف هذا العدد بثابت سرعة التحفيز أي K_{cat} .

كما إن العدد الانقلابي للإنزيم هو عدد جزيئات المادة المتفاعلة المتحولة إلى المادة الناتجة بوحدة الزمن، وعندما يكون تركيز الإنزيم مشبعًا كليًا بجزيئات المادة المتفاعلة كما إن الأعداد الانقلابية يمكن قياسها للإنزيمات النقية فقط، أي عندما تكون $[E]_0$ معطومة .

وعلى الرغم من الصعوبات العملية في الحصول على الإنزيمات النقية أي أن $[E]_0$ غير معروفة . وهذا هو سبب تقدير فعالية الإنزيم بوحدة فعالية / ملجم بروتين (للمسمات الفعالية النوعية) . أما بالوحدة الدولية فإن الفعالية يعبر عنها بكمية الإنزيم المسبب في تكوين مايكرومول ($1\mu\text{mole}$) من المادة الناتجة ولكل دقيقة . كما إن الأعداد الانقلابية لمعظم الإنزيمات في حدود إلى 10^5 ثانية⁻¹ . إنزيم **Carbonic Anhydrase** مثلاً هو الإنزيم المحفز لتميع **Hydration** ثاني أكسيد الكربون أو تحفيز (إزالة الماء) **Dehydration** حامض الكربونيك .



حيث يمتلك هذا الإنزيم عددًا انقلابيًا كبيرًا $K_2 = 10^6 \text{ ث}^{-1}$ في 25°م . ولهذا فإن محلول $10^{-6}M$ من الإنزيم يستطيع تحفز ثاني أكسيد الكربون والماء لكل ثانية ولتكوين $1M$ من حامض الكربونيك ، أي أن

$$V_m = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \times 1 \times 10^{-6} M = 1M \text{ s}^{-1}$$

دراسة حول إنزيم : Chymotrypsin - α :-

لقد بينا سابقًا المعادلات الحركية للتفاعلات الإنزيمية ، وهنا في هذه الدراسة نوضح التفاعلات المحفزة بإنزيم **Chymotrypsin - α** لأن هذا الإنزيم

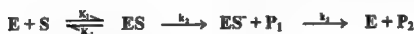
أكثر أهمية وأكثر إيضاحاً من الإنزيمات الأخرى . وهو من عائلة إنزيمات البروتينات القاطعة . ويمتلك هذا الإنزيم وزناً جزيئياً 24800 وهو يحوي على 246 حامض أميني، كما يتكون هذا الإنزيم في بنكرياس اللبائن .

ومن إحدى التفاعلات المحفزة بإنزيم α - Chymotrypsin هو التحلل المائي لخلات بارانثيتروفيثيل p-Nitrophenyl Acetate كما يلي :



ويمكن متابعة التفاعل بالطريقة الطيفية لأن مادة بارانثيتروفيثيل الناتجة من التفاعل تمتص الضوء في منطقة تختلف عن امتصاص المادة المتفاعلة . وعند رسم امتصاصية بارانثيتروفيثيل (المقاسة عند 400nm) ضد الزمن نحصل على علاقة بيانية توضح أن التفاعل يحصل بمرحلتين :

الأولي تؤدي إلى تحرر بارانثيتروفيثيل بسرعة، أما تركيزها فيعتمد على تركيز الإنزيم المستخدم . والثانية بطيئة جداً تؤدي أيضاً إلى تحرر المادة نفسها (درجة التفاعل صفر بالنسبة للمادة المتفاعلة) . وهذا السلوك يؤدي إلى اقتراح إن عدد خطوات التفاعل تتكون من اثنين أي أن التفاعل يتبع الخطوات التالية :-



حيث أن P_1 هو بارانثيتروفيثيل ، P_2 هو أيون الخلات . أما المعقد ES^* فهو استيل إنزيم Acetyl Enzyme المتكون من ارتباط مجموعة استيل مع الإنزيم برابطة تساهمية . وعند مقابلة هذا التفاعل بالتحلل المائي لخلات ثلاثي مثيل بارانثيتروفيثيل p-Nitrophenyl Trimethyl Acetate . بارانثيتروفيثيل وخلات ثلاثي مثيل نلاحظ أن التفاعل الأخير يحدث بسرعة أبطأ

بسبب التأثير التحشدي Steric Hindrance لمجموعة المثل . وتحليل النتائج التي ينطبق عليها المنحني الناتج من العلاقة البيانية بين الامتصاص لمادة بارايتروفيول والزمن يبدأ بالمعادلات التالية :-

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [ES]$$

$$\frac{d[P_1]}{dt} = K_2 [ES]$$

$$\frac{d[P_2]}{dt} = K_2 [ES]$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = K_1 [E] - K_3 [ES]$$

ولما كان عدد مجاهيل هذه المعادلات خمسة هي: $[E]_0$, K_1 , K_2 , K_3 , واثان الكيميات الثلاث التالية $[E]$, $[ES]$, $[ES]$ وعدد المعادلات هي أربع لذا نحتاج إلى معادلة إضافية خامسة . إن مثل هذه المعادلة يمكن الحصول عليها بفرض أن المرحلة الأولى هي خطوة توازن سريع أي أن :



$$K_e = \frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{[E][S]}{[ES]} \quad \text{وإن :}$$

وإن هذه المعادلات من الممكن أن تتحقق صحة المنحني وإن نستخرج قيم الثوابت الحركية . أما النتائج المستحصلة فإنها توضح في الجدول التالي كذلك فإن :

$$K_{cat} = \frac{K_2 K_3}{K_1 + K_3} \quad \text{الجدول التالي كذلك فإن :}$$

الثوابت الحركية للتحلل للملي لمادة غلات ثلاثي مثيل بارايتروفيول بواسطة

إنزيم α -Chymotrypsin وعند $pH = 8.2$.

K_2	$0.37 \pm 0.11 \text{ S}^{-1}$
K_3	$(1.3 \pm 0.03) \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$
k_1	$(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ M}$
k_{cat}	$1.3 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$
K_m	$5.6 \times 10^{-7} \text{ M}$

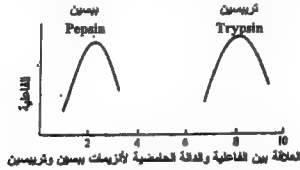
ولما كانت $K_2 \ll K_3$ لذا فإن K_{cat} تساوي K_3 .

تأثير الدالة الحامضية في حركة التفاعلات الإنزيمية :

Effect of pH on Enzyme Kinetics :-

عدد دراسة ميكانيكية الإنزيم يجب دراسة سرعة حركية التفاعل المحفز بالإنزيم وعند دوال حامضية pH مختلفة . إن فعالية العديد من الإنزيمات تتغير بالدالة الحامضية التي تفسر بتفكك مجموعات الحوامض أو القواعد في الإنزيم .

والتأثير لا يبدو مدهشاً لأن أكثر المواقع الفعالة تحوي مجموعات حامضية أو قاعدية ويبين الشكل التالي تأثير الدالة الحامضية في فعاليات الإنزيمات الهاضمة مثل التربسين Trypsin والبيبسين Pepsin . إن هذه الإنزيمات تمتلك فعالية قصوى عند دالة حامضية معينة تدعى الدالة المثلى (Optimum pH) .



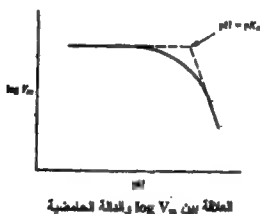
إن إنزيم البيبسين يفرز في تجويف المعدة وعند دالة حامضية حوالي 2 . ومن ناحية أخرى فإن إنزيم التربسين في المعدة يكون في محيط قلوي ودالة حامضية 8 . إن معظم الإنزيمات الفعالة في الخلايا تمتلك دالة حامضية مثلى مقاربة من مدى الدالة الحامضية التي تعمل بها الخلايا الاعتيادية .

وكمعالجة كمية لتأثير الدالة الحامضية في التفاعلات الإنزيمية للمحفزة تكون برسم V_m مقابل pH . دعنا الآن

وكحالة خاصة معالجة تفاعل إنزيمي يحتوي على مجموعة حامضية أحادية قابلة للتفكك .

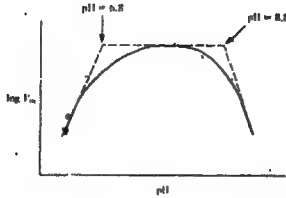
يبين الشكل التالي كيفية الحصول على pK_a للمجموعة المتفككة . كذلك فإن pK_a ترجع إلى تواجد حامض أميني جانبي يكون المسئول عن الجزء الفعال وعملياً فإن مثل هذا الموقف يكون أكثر تعقيداً ومثل هذا التفسير البسيط يؤدي إلى أخطاء كثيرة .

مثلاً إن pK_a للحوامض الأمينية تتأثر بالأساط المحيطية وهي لا تتساوى مع pK_a الحوامض النقية . لقد وجد إن الفرق في قيمة pK_a هو بحدود 4 وحدات بين الحامض الأميني النقي ولنفس الحامض عندما يتواجد في البروتين .



وعند وجود مجموعتين متفككتين على الجزء الفعال، فإن منحنى الفعالية يكون على شكل منحني شبيه بالجرس **Bell Shaped Curve** وكالموضح في الشكل التالي . أما تفكك الإنزيم فيكون على النحو التالي :





رسم $\log V_m$ مقابل pH لتفاعل يعمل تحت تأثير إنزيم Chymotrypsin
حيث يعمل على تحلل N - أسيتيل - تريبتوفان - أميد

والشكل يبين العلاقة بين $\log V_m$ والدالة الحامضية (pH) للإنزيم N Acetyl Chymotrypsin ولقد وجد في دراسات أخرى أن فعالية هذا الإنزيم تعزي إلى تواجد مخلفات سيرين Serine Residue في الجزء غير الفعال . على أية حال فإن الشكل يؤكد تواجد مجموعتين متفككتين بقسيم pK_a هي 6.8 , 8.8 تؤثران على فعالية إنزيم Chymotrypsin . ولما كانت pK_a لمجموعة أميد نزل الهستين 7 Imidazole Group of Histidine .

هذا أدى إلى الشك بتواجد مجموعة الهستين في الجزء غير الفعال . كذلك فلن دراسات أخرى أثبتت صحة هذا القول . أما المجموعة المتفككة الأكثر قاعدية ($pK_a = 8$) فلإنها من المحتمل أن تسبب إزالة بروتون Deprotonation لمجموعة الفا أمينو لحامض الاسبارتيك Amino Group of Aspartic Acid .

تأثير الحرارة في التفاعلات الإنزيمية :

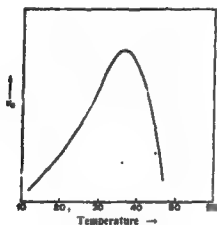
Effect of Temperatures on Enzymic Reactions :-

إن سرعة التفاعلات الإنزيمية بمدى حراري يتراوح بين $0^\circ C$ إلى

50°C تزداد أولاً ثم يعقبها انخفاض بزيادة درجة الحرارة . إن سرعة التفاعل العظمى تكون عند درجة الحرارة المثلى وكما هو موضح في الشكل التالي . ولأجل توضيح الشكل فإننا نقول :

1- إن زيادة السرعة تكون بسبب زيادة درجة الحرارة . وتستمر هذه الزيادة بالسرعة إلى أن تصبح عظمى .

2- عند الوصول إلى السرعة العظمى نلاحظ انخفاضاً مستمراً في السرعة بزيادة درجة الحرارة بسبب تحول المادة الإنزيمية إلى شكل غير فعال، أو بسبب التحول في الصفات الطبيعية للإنزيم **Denaturation of Enzyme** . إن معظم البروتينات أو الإنزيمات تكون حساسة لدرجة الحرارة حيث يحصل لها تغير في الصفات الطبيعية عند وصولها إلى $0 - 50^{\circ}\text{C}$.



تأثير الحرارة في فعالية الإنزيم

وهذا هو سر فقدان هذه المركبات فعاليتها عند وصولها إلى هذا المدى من الحرارة وهناك عدد قليل من الإنزيمات المقاومة لدرجات الحرارة حيث تبقى محافظة على فعاليتها في مدى حراري من 60°C إلى 100°C إن مثل هذه الإنزيمات تعد ذات استقرار غير طبيعي .

أما درجة الحرارة المثلى للإنزيم فإنها لا تعني شيئاً ما لم يتم معرفة زمن التعرض الحراري للإنزيم فضلاً عن معرفة مكونات الوسط الحاوي على الإنزيم كالدالة الحامضية والشدّة الأيونية . ولأجل دراسة حركية التفاعل الإنزيمي ينبغي دراسة مسبقة لتأثير الحرارة في الإنزيم الذي يشمل التفاعل .

الباب العاشر

حركية التفاعلات الحفزية والأيونية

الباب العاشر

حركية التفاعلات الحفزية والأيونية

(Kinetics of Ionic and Catalytic Reactions)

أولاً : التفاعلات المحفزة :

بدأت فكرة استخدام الحفازات أي العوامل المساعدة منذ زمن طويل وبالتحديد منذ بداية القرن التاسع عشر عندما اكتشف بعض الباحثين بأن سرعة التفاعل تتأثر عند إضافة مواد معينة إلى خليط التفاعل دون أن يتغير تركيب تلك المواد في نهاية التفاعل، فمثلاً تزداد سرعة تحول النشا إلى سكريات عند إضافة حامض معين، وتزداد سرعة تفكك الكحول أوبيروكسيد الهيدروجين عند إضافة فلز أو أكسيد فلز معين بينما تزداد سرعة تكون الأمونيا في حالة وجود فلز من نوع آخر وهكذا .

وتعد المواد المحفزة مهمة جداً من الناحية الصناعية، حيث أنها تستخدم لزيادة كفاءة تفاعل معين وتقلل من التكلفة الإجمالية للمصنوعات . وعليه فإنه ليس غريباً أن يخصص للوقت الكثير والمبالغ الطائلة من أجل اكتشاف حفاز جديد يخدم تفاعل ما بصورة أفضل .

وتبين أن الخاصية الرئيسية لدور الحفازات هي زيادة معدل سرعة التفاعل الكيميائي في كلا الاتجاهين الأمامي والعكسي دون التأثير على موضع التوازن الكيميائي، ومن الضروري هنا التأكيد على أن الحفاز لا يؤثر إطلاقاً على ديناميكية التفاعل الحرارية بأي شكل من الأشكال ، فلا يتأثر انثالبي التفاعل ، ولا تتغير طاقة جيبس التابعة له ولا أية كمية ثرموديناميكية أخرى .

فإذا كانت E_1 ، E_{-1} هي طاقات التنشيط للتفاعل غير المحفز في كلا الاتجاهين وأن E_2 و E_{-2} هي طاقات التنشيط للتفاعل المحفز في كلا الاتجاهين أيضاً وإن E هي مقدار الانخفاض بطاقة التنشيط نتيجة استخدام الحفز فإن :

$$E_2 = E_1 - E \quad , \quad E_{-2} = E_{-1} - E$$

أي أن كلاً من طاقات التنشيط للتفاعل في الاتجاهين الأمامي والعكسي تنخفضان بنفس الكمية نتيجة استخدام الحفز .

ومن الضروري جداً الإشارة إلى أن هناك بعض المواد الكيميائية التي تقلل من سرعة تفاعل ما تسمى هذه المواد بالحفازات السالبة . و يرى أن الميكانيكية التي تسلكها الحفازات السالبة تختلف كلياً عن تلك التي تسلكها الحفازات ، حيث أن الحفازات السالبة تقلل من سرعة التفاعل عن طريق التماس مع ذلك التفاعل أو مع المعقد الوسيط المتكون، وبالتالي فإن الحفازات السالبة تستهلك في نهاية التفاعل على عكس الحفازات التي تبقى محافظة على تركيبها وتركيزها عند انتهاء التفاعل .

أنسام التفاعلات المحفزة :

تقسم التفاعلات المحفزة بصورة عامة إلى صنفين رئيسين هما :-

1- التفاعلات المحفزة المتجانسة :

وهي التي يكون فيها الحفز بنفس الطور الذي يجري فيه التفاعل فإذا كان التفاعل سائلاً فإن الحفز يجب أن يكون مادة سائلة أيضاً . ولا تتأثر سرعة التفاعل عند زيادة المساحة السطحية أو حجم المفاعل .

2- التفاعلات المحفزة غير المتجانسة :

في هذا النوع من التفاعلات يكون الحفز في طور مختلف عن المواد المتفاعلة، وعلى العموم يكون الحفز مادة صلبة بينما تكون المواد المتفاعلة في

طور سائل أو غازي . وقد يكون لحجم المفاعل أو مساحته السطحية دور مهم في التحكم بسرعة التفاعل .

أولاً : التفاعلات المحفزة المتجانسة :

أ- تفاعلات الطور الغازي :

في هذه الحالة يكون الحفز غازاً وكذلك المواد المتفاعلة، وكمثال على ذلك أكسدة أول أكسيد الكربون الذي يجري بمساعدة ثنائي أكسيد النيتروجين وكما يأتي .



ب- تفاعلات الطور السائل :

هناك عدد من التفاعلات التي تحدث في المحاليل وتحفز بحفز سائل، وفي الحقيقة فإن غالبية هذا النوع من التفاعلات يجري في وسط حامضي أو قاعدي وعليه يمكن تسمية حفز هذا النوع من التفاعلات بالحفز الحامضي - القاعدي . أمثلاً التحلل المائي للاستر والكثير من تفاعلات التفكك أو الارتباط أو إعادة الترتيب الجزيئي تجري في محيط حامضي أو قاعدي .

ويمكن أن يعرف الحامض HA لتفاعل معين على أنه المادة التي لها القابلية على إعطاء البروتون في محيط مائي :



أما القاعدة فيمكن تعريفها هي بالأخرى على أنها المادة التي لها القابلية على اكتساب البروتون من محيط مائي : $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HA} + \text{OH}^-$ تسمى الأحماض والقواعد المعرفة بهذه الطريقة بأحماض أو قواعد لوري - برونشستد. فلذا وجدنا مادة معينة S لها القابلية بوجود حفاز حامضي أو قاعدي أو كليهما فإن سرعة التفاعل سوف تكون :

$$r = k_{cat} [S] \quad \dots (1)$$

حيث أن k_{cat} تمثل ثابت معدل السرعة للتفاعل المحفز، ويمكن قياسه عملياً في محلول ذو قوة أيونية ثابتة وعلى مدى واسع من الحمضية، وهو عبارة عن :-

$$k_{cat} = k_0 + k_{H^+} [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-] + k_{HA} [HA] + k_{A^-} [A^-] \quad \dots (2)$$

حيث أن k_0 تمثل ثابت معدل السرعة للتفاعل غير المحفز، وإن k_{H^+} ، k_{OH^-} ، k_{HA} و k_{A^-} تمثل ثابت معدل السرعة المحفز للمجموعة المشار إليها في كل واحدة منهم .

ويقسم الحفز الحامضي أو القاعدي للتفاعلات إلى قسمين رئيسيين هما :-

1- الحفز النوعي للحمض - قاعدة .

2- الحفز العام للحمض - قاعدة .

أولاً : الحفز النوعي للحمض - قاعدة :-

في هذا النوع من التفاعلات . تتناسب السرعة مع تركيز كل من أيونات H_3O^+ و OH^- الموجودة في المحلول، وهي حالة خاصة من حوامض أو قواعد لوري - برونشتد، وفي هذه الحالة يكون إما k_{H^+} أو k_{OH^-} أو كليهما أكبر بكثير من k_{HA} و k_{A^-} المذكورة في المعادلة (2) وعليه فإن هذه المعادلة سوف تختزل إلى :

$$k_{cat} = k_0 + k_{H^+} [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-] \quad \dots (3)$$

فإذا كان التفاعل محفزاً بالحمض فقط فإن المعادلة (3) سوف تختزل إلى :

$$k_{cat} = k_0 + k_{H^+} [H_3O^+] \quad \dots (4)$$

وبنفس الطريقة إذا كان التفاعل محفزاً بالقاعدة فقط فإن المعادلة (3)

سوف تصبح :

$$k_{cat} = k_0 + k_{OH^-} [OH^-] \quad \dots (5)$$

وفي حالة أن التفاعل يجري في محلول ذو حامضية عالية جدًا وعند ذلك فإن المعادلة (4) سوف تختزل إلى :

$$k_{cat} = k_H^+ [H_3O^+] \quad \dots (6)$$

وذلك لأن k_a سوف تكون قليلة جدًا مقارنة بـ $[H_3O^+]$ و k_H^+ ولأجل تبسيط المعادلة (6) تؤخذ الصيغة اللوغاريتمية لها :

$$\log k_{cat} = \log k_H^+ + \log [H_3O^+]$$

$$\log k_{cat} = \log k_H^+ - pH \quad \dots (7) \text{ أو أن :}$$

وبذا يتغير ثابت معدل السرعة المحفز مع تغير الحامضية . ويكون تغير الدالة $\log k_{cat}$ مع الحامضية pH خطيًا وبانحدار مقداره (-1) .

وبنفس الطريقة تختزل المعادلة (5) في المحيط القاعدي لتصبح :

$$K_{cat} = k_{OH^-} [OH^-] = k_{OH^-} \frac{k_w}{[H_3O^+]} \quad \dots (8)$$

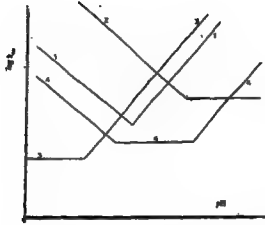
حيث أن K_w تمثل حاصل الضرب الأيوني للماء . وبالتالي فإن الصيغة اللوغاريتمية للمعادلة (8) سوف تكون :

$$\log k_{cat} = \log k_{OH^-} - K_w + pH \quad \dots (9)$$

وتكون العلاقة البيانية بين pH , $\log k_{cat}$ خطية أيضًا وبانحدار مقدار $(+1)$.

وعند المنطقة الوسطى للحامضية pH فإن $\log k_{cat}$ لا تتأثر بأي من $[H_3O^+]$ أو $[OH^-]$ وبالتالي فإن k_{cat} تعتمد على k_a وليس على الحامضية أنظر المعادلة (3) .

وبين الشكل التالي كيفية تأثير الحامضية pH على الحفز النوعي للحامض أو القاعدة على التفاعلات المختلفة .



تأثير pH على السرعة لبعض التفاعلات المحفزة .

- 1- التحلل المائي للأستر ويتأثر بالحفز الحامضي والقاعدي معاً ولا يمكن إجراء التفاعل بدون حفاز .
- 2- تحويل السكر، ويتحفز بالحامض فقط ويمكن إجراء التفاعل بدون حفاز .
- 3- تكافؤ الدول لمادة الأسيتالديهيد ويتحفز بالقاعدة فقط ويمكن إجراء التفاعل بدون حفاز .
- 4- تحول نوران الجلوكوز الذي يتأثر بالحامض أو القاعدة ويمكن إجراء التفاعل بدون حفاز .

ثانياً : الحفز العام للحامض ، - قاعدة :-

يمثل هذا النوع من الحفز للتفاعلات التي تتأثر بجميع أحماض أو قواعد لوري برونشتد الموجودة في المحلول إذا كانت حامضية المحلول ثابتة تماماً للدرجة أن سرعة التفاعل لا تتأثر بأي من أيونات H_3O^+ أو OH^- أي أن قيم كل من k_{OH^-} و k_{H^+} تكون كميات قليلة ومهملة وأن المحلول ذو قوة أيونية ثابتة فإن السرعة عندئذ، لكثير من التفاعلات، سوف تعتمد على تركيز كل من الحامض غير المتفكك HA والقاعدة المرافقة له A^- .

فإذا فرضنا أن التفاعل لا يحدث في محيط غير محفز أي k_a تكون مهمة ، فإن المعادلة (2) سوف تختزل في هذه الحالة إلى :-

$$k_{cat} = k_{HA} [HA] + k_{A^-} [A^-] \quad \dots (10)$$

ولكي يتم حساب قيم كل من ثوابت السرعة k_{HA} و k_A^- ، تتم دراسة حركية تفاعل ما في محلولين مختلفين في الحامضية على أن تكون النسبة $([HA] / [A^-])$ ثابتة في المحلول الأول وقيمتها مثلاً X_1 ، وبالتعويض عن قيمة $[A^-]$ في المعادلة (10) في كل حالة سوف ينتج :

$$1) k_{cat} = k_{HA} [HA] + k_A^- \frac{[HA]}{X_1} \quad \dots (11)$$

$$= (k_{HA} + k_A^- / X_1) [HA]$$

$$2) k_{cat} = k_{HA} [HA] + k_A^- \frac{[HA]}{X_1} \quad \dots (12)$$

$$= (k_{HA} + k_A^- / X_2) [HA]$$

ويذا يمكن رسم العلاقة البيانية بين k_{cat} و $[HA]$ للمحلول الأول المثبتة حامضية بالكمية المعروفة X_1 ، خطأ مستقيماً ذو انحدار مقداره $(k_{HA} + k_A^- / X_1)$. بنفس الطريقة يتم رسم العلاقة البيانية للتفاعل الذي أجري في المحلول الثاني ذو الحامضية المحددة بالكمية X_2 لنحصل على انحدار قيمته $(k_{HA} + k_A^- / X_2)$. ومن خلال قيم هذين الانحدارين يتم حساب قيم كل من المجهولين k_{HA} و k_A^- .

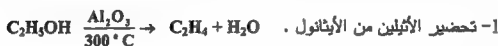
وهكذا وباستخدام هذه الطرق المختلفة الحفز النوعي والحفز العام يمكن استخراج قيم جميع ثوابت السرعة الخمسة المذكورة في المعادلة (8)، وبالتالي يمكن حساب القيمة الحقيقية لثابت معدل سرعة التفاعل المحفز k_{cat} عند درجة حرارية ثابتة و pH ثابتة أيضاً .

ثانياً : التفاعلات المحفزة غير المتجانسة :-

هناك العديد من التفاعلات المحفزة التي تحدث على الحدود الفاصلة بين طورين مختلفين مثل السطح الفاصل بين صلب وغاز أو بين صلب وسائل . وعلى

العموم تعمل المادة الصلبة في هذا النوع من التفاعلات عمل الحفاز، وحيث أن السرعة تعتمد على تركيز المادة المتفاعلة الملامسة لسطح المادة الصلبة، فإنه من الضروري في هذه الحالة أن تكون المادة الصلبة ذات مساحة سطحية كبيرة لكي تساعد أكبر كمية ممكنة من المادة المتفاعلة على ملامستها في آن واحد.

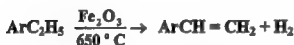
وهناك الحديد من التفاعلات الصناعية التي تجري في الطور الغازي ويستمر تحفيزها بواسطة الحفازات الصلبة منها :



2- تحضير كلوريد الفينيل من الأسيتلين .



3- تحضير الستايرين من أكسيد البنزين .



كما تعتمد ميكانيكية هذه التفاعلات على النظرية التي وضعها العالم لانجمير والتي اقترح من خلالها أن يتم التفاعل وفق الخطوات الآتية :

1- انتقال جزيئات الغاز المتفاعل إلى سطح الحفاز بطريقة الحمل أو الانتشار .

2- امتزاز جزيئات الغاز المتفاعل على السطح . ويتم هذه العملية إما بارتباط كيميائي قوي بين الغاز وسطح الحفاز ويسمى بالامتزاز الكيميائي، ويكون من الصعب على المادة المتفاعلة في هذه الحالة مغادرة سطح الحفاز . أو يتم الامتزاز عن طريق جذب جزيئات الغاز على سطح الحفاز بواسطة قوى فاندرفالز الضعيفة، ويسمى في هذه الحالة بالامتزاز الفيزيائي، ويكون من السهل على جزيئات الغاز مغادرة السطح في هذه الحالة .

3- يتم بعد ذلك حصول التفاعل أما بين الجزيئات الممتزة مع بعضها أو بين الجزيئات الممتزة من جهة والجزيئات غير الممتزة، الموجودة في الطور الغازي، من جهة أخرى .

4- مغادرة جزيئات الناتج لسطح الحفاز .

5- انتقال جزيئات الغاز الناتج بعيداً عن منطقة السطح بواسطة طريقة الحمل أو الانتشار .

ثالثاً : التفاعلات الإنزيمية المحفزة :

من المعلوم أن غالبية التفاعلات داخل جسم الكائن الحي تجري عن طريق الحفز بواسطة جزيئات بروتينية غروية تسمى الإنزيمات . وتعد بعض الإنزيمات مواد غير نشطة ما لم تحتوي في تركيبها على مجموعة تكميلية تعد ضرورية للتنشيط ذلك الإنزيم، أما القسم الآخر من الإنزيمات فهو غير فعال إطلاقاً ما لم يكن إلى جانبها جزيئة عضوية معقدة تسمى بالإنزيم المساعد (Coenzyme) .

وتعد الإنزيمات حفازات بيولوجية ضرورية لإجراء التفاعلات داخل جسم الكائن الحي، وعلى الرغم من أن الحفز بواسطة الإنزيمات يعد من تفاعلات الحفز المتجانس، لأن الإنزيمات ذائبة في محيط خلية الكائن الحي ، إلا أن تسلك سلوك التفاعلات غير المتجانسة .

وذلك لأن جزيئة الإنزيم جزيئة كبيرة نسبياً، وتدخل ضمن المحاليل الغروية وبالتالي فإن سلوكها الحركي يقترب من سلوك الحفازات الصلبة في المحاليل، ولهذا فالحفز بواسطتها يسمى بالحفز الغير المتجانس الدقيق .

وهناك آلاف من الإنزيمات في الطبيعة، وقد عزلت وشخصت عدة مئات منها، وغالباً ما يكون كل منها متخصصاً بتفاعل معين لدرجة دقيقة، فمثلاً إنزيم

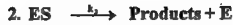
اليوريز يحفز التحلل المائي لليوريا بدرجة عالية من الكفاءة والدقة غير أنه لا يؤثر إطلاقاً على تفاعلات أخرى تجري في نفس المحيط .

كما أن التفاعلات المحفزة بواسطة الإنزيمات تفاعلات سريعة وتقتضي دراستها تقنية خاصة، وفي الحقيقة فإن الدراسات الميكانيكية الخاصة بالإنزيمات صعبة جداً بسبب صعوبة الحصول على إنزيم نقي فضلاً عن أن الميكانيكية التي تجري بموجبها التفاعلات معقدة جداً . وعلى الرغم من ذلك فقد تمت دراسة عدد غير قليل من تفاعلات الحفز بالإنزيمات .

ويعد هذا النوع من التفاعلات من الرتبة الأولى بالنسبة للإنزيم، E ، ومن الرتبة الأولى أيضاً بالنسبة للمادة المتفاعلة المحفزة بواسطة الإنزيم (S , Substrate) . وذلك من حالة استخدام تراكيز ابتدائية منخفضة للمادة المتفاعلة S أي أن مجمل التفاعل يكون من الرتبة الثانية، لذا فإن السرعة في هذه الحالة تعتمد على التركيز الابتدائي للمادة S . ولأن التراكيز قليلة ، فإن السرعة أيضاً تكون منخفضة .

ويزداد معدل سرعة التفاعل كلما ازداد التركيز الابتدائي للمادة S وتتجه السرعة نحو القيمة القصوى لها عند استخدام تراكيز ابتدائية عالية وتكون كمية ثابتة وتتحول عندئذ رتبة التفاعل إلى الرتبة الأولى الوهمية . ويمكن تصوير المعلومات السابقة أعلاه بواسطة الميكانيكية التي وضعها كل من العالمين ميكاليس ومنتن، حيث يعتقد أن المادة المتفاعلة S تتحفز أولاً من قبل الإنزيم E لتكون معقداً معيناً، ES .

وهذا الأخير إما أن يتحلل في تفاعل عكسي إلى المواد المتفاعلة أو أن يتجه نحو إعطاء الناتج وتحرير الإنزيم ليبدأ دورة أخرى من جديد . أن هذه الميكانيكية تشبه إلى حد كبير ميكانيكية ليندلمان التي وضعت للتفاعلات الأحادية الجزيئية . ويمكن تمثيلها بالمعادلات الآتية :



حيث أن k_1 تمثل ثابت معدل السرعة لتكوين المعقد .

k_{-1} تمثل ثابت معدل السرعة للتفاعل العكسي .

k_2 تمثل ثابت معدل السرعة لتفكك المعقد معطياً الناتج .

لأجل الحصول على معادلة سرعة التفاعل ، يمكن تطبيق فرضية حالة الاطراد على المعقد الوسيط المتكون ES .

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0 \quad \dots (13)$$

$$\therefore [ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} \quad \dots (14)$$

حيث أن $[E]$ تمثل تركيز الإنزيم الحر غير المرتبط مع المادة S ، ونظراً لأن الخطوة الأولى في الميكانيكية خطوة عكسية ، فإنه من غير الممكن قياس تركيز الإنزيم الحر بصورة مطلقة .

فإذا كان التركيز الابتدائي للإنزيم هو $[E_0]$ فإن :

$$[E] = [E_0] - [ES] \quad \dots (15)$$

وفي هذه الحالة يمكن التعويض عن قيمة $[E]$ في المعادلة (15)
لنحصل على :

$$[ES] = \frac{k_1[S][E_0] - [ES]}{k_{-1} + k_2} \quad \dots (16)$$

وفي حالة فتح الأقواس وإعادة الترتيب للمعادلة (15) يمكن الحصول على :

$$[ES] = \frac{k_1[E_0][S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} \quad \dots (17)$$

وحيث أنه يمكن تمثيل معدل سرعة التفاعل بالمعادلة الآتية :

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [ES] \quad \dots (18)$$

فإن التعويض عن قيمة [ES] في هذه المعادلة سوف يؤدي إلى :

$$r = \frac{k_1 k_2 [E_0] [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} \quad \dots (19)$$

وعند قسمة كلا من البسط والمقام في المعادلة (19) على k_1 نحصل على :

$$r = \frac{k_2 [E_0] [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} \quad \dots (20)$$

حيث أن :

$$\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = k_m \quad \dots (21)$$

ويعني k_m ثابت ميكاليس وبالحقيقة فإنه يمثل مقلوب ثابت التوازن للمعادلة

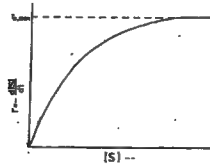
(14) ، أنظر المعادلة (22)

$$K_{eq} = \frac{[ES]}{[E][S]} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} = \frac{1}{k_m} \quad \dots (22)$$

وهكذا يمكن كتابة المعادلة (20) بالشكل الآتي :

$$r = \frac{k_2 [E_0] [S]}{k_m + [S]} \quad \dots (23)$$

تمثل [S] في هذه المعادلة تركيز المادة المحفزة المتفاعلة عند بداية التفاعل أو عند أية لحظة زمنية أخرى . وتتأثر السرعة بتغير تركيزها ، فتنخفض عند استخدام تراكيز منخفضة ، وتصل إلى السرعة القصوى عند استخدام التراكيز العالية، أنظر الشكل التالي :



ويمكن تفسير سلوك التفاعل، حسب المعادلة (23) في حالة استخدام تراكيز مختلفة للمادة المتفاعلة المحفزة، S ، فعندما يكون تركيز المادة $[S]$ منخفضاً فإن $[S] \gg k_m$ وبذا يمكن إهمال $[S]$ من مقام المعادلة (23)، ومن بعد فإن المعادلة (23) سوف تختزل إلى :

$$r = \frac{k_2}{k_m} [E_0] [S] \quad \dots (24)$$

وبذلك فإن التفاعل يسلك سلوكاً من الرتبة الأولى بالنسبة للمادة S . أما عندما يكون تركيز المادة $[S]$ عالياً فإن $[S] \gg k_m$ ، وبذا تصل السرعة إلى أقصى قيمة لها وتكون ثابتة ولا تتأثر حينئذ بزيادة التركيز، أي أن المعادلة (23) سوف تختزل إلى :

$$r_{max} = k_2 [E_0] \quad \dots (25)$$

وكما هو واضح من خلال الشكل السابق فإن رسم العلاقة البيانية بين معدل السرعة وتركيز المادة S تعطي خطاً منحنياً قد يصعب من خلاله التعرف على سلوك التفاعل بصورة دقيقة، لذا فمن المفضل تحويل المعادلة (23) من أجل التمكن من تتبع التفاعل بصورة أفضل والحصول على الثوابت الحركية بصورة أدق، فإذا أخذنا مقلوب هذه المعادلة فسوف يكون بالشكل الآتي :

$$\frac{1}{r} = \frac{k_m [S]}{k_2 [E_0] [S]} \quad \dots (26)$$

$$\frac{1}{r} = \frac{k_m}{k_2 [E_0] [S]} + \frac{1}{k_2 [E_0]} \quad \dots (27)$$

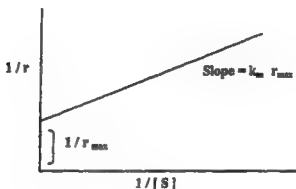
وحيث أن $r_{max} = k_2 [E_0]$ لذا فإن المعادلة (27) سوف تكون الصيغة الآتية :

$$\frac{1}{r} = \frac{k_m}{r_{max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_{max}} \quad \dots (28)$$

وهذه المعادلة من الدرجة الأولى ،

وهكذا فعد رسم العلاقة البيانية بين $\frac{1}{r}$ و $\frac{1}{[S]}$ يمكن الحصول على خط مستقيم ذو انحدار مقداره $\frac{k_m}{r_{max}}$ ونقاط مع المحور الصادي قيمته $\frac{1}{r_{max}}$.

وبذا يمكن حساب كل من r_{max} و k_m من خلال الرسم البياني، وتسمى المعادلة (28) بمعادلة لاين ويغر - بيرك نسبة إلى العالمين اللذين استخدمهما في حساباتهما لاستخراج قيمة ثابت ميكاليس k_m .



ثانيًا : التفاعلات الأيونية :-

إن التفاعلات بين الأيونات في المحاليل سريعة جدًا ويصعب قياسها بالطرق التقليدية، وفي هذه الحالة يتطلب قياس المبرعة استخدام بعض الطرق المتقدمة، مثل طرق الانسحاب وغيرها فمثلًا، في حالة مزج حامض قوي وقاعدية قوية فإن للتفاعل بينهما سوف يكون سريعًا جدًا ، وبعد هذا التفاعل

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

معدل سرعته هو : $k = 1.4 \times 10^{11} / \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

أي أن عمر النصف لهذا التفاعل في حالة مزج مول واحد من كل من المواد المتفاعلة سوف يكون : $t_{1/2} = 7.1 \times 10^{-13} \text{ s}$ وهو زمن قصير جدًا

ويصعب قياسه بسهولة . ومع ذلك فإن هناك العديد من التفاعلات الأيونية ذات السرعة البطيئة والتي يمكن قياسها بالطرق العادية داخل المعمل ، وهذه التفاعلات تشمل في الغالب كسر أو تكوين للروابط التساهمية لبعض الجزيئات مثل التفاعل بين :



والذي يكون عمر نصف أكثر من 20 دقيقة عند استعمال 0.1 مولاري كتركيز ابتدائي . وتتأثر سرعة التفاعلات الأيونية بعوامل عديدة، يتعلق قسم منها بالطرق المستخدمة لقياس السرعة، ويتعلق القسم الآخر بطبيعة التفاعل نفسه والمحيط الذي يجري به ذلك التفاعل .

العوامل المؤثرة على معدل سرعة التفاعل الأيوني :-

أولاً: طبيعة المذيب المستخدم في التفاعل :-

تعد القوى الكهروستاتيكية المتبادلة في التفاعل الأيوني أحد المصادر المهمة لطاقة التنشيط الحرة للتفاعل ΔG^\ddagger ، فهي مقياس جيد لتغير الطاقة الحرة بين المواد المتفاعلة والنتيجة . لذا فإن مساهمة القوى الكهروستاتيكية في الطاقة الحرة سوف يعتمد على شكل وتركيب المعقد المنشط المتكون، فضلاً عن تأثير تلك القوى على جزيئات المذيب المحيطة بالمعقد المنشط .

كما إن الصيغة الترموديناميكية ثابت معدل سرعة التفاعل حسب نظرية

المعقد المنشط هي :

$$k_p = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad \dots (29)$$

يمكن تقسيم ΔG^\ddagger ، في التفاعلات الأيونية، إلى ثلاثة أجزاء

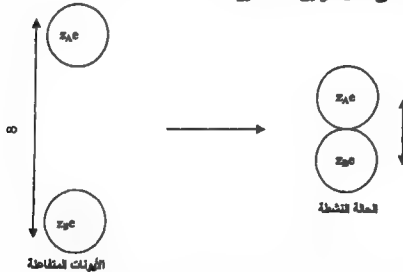
رئيسية وعلى النحو الآتي :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger - \Delta G_3^\ddagger \quad \dots (30)$$

حيث أن ΔG_1^* تمثل طاقة التنشيط الحرة في غياب جميع المؤثرات الكهروستاتيكية، وأن ΔG_2^* تمثل طاقة التنشيط الحرة نسبة إلى التأثير الكهروستاتيكي بين المواد المتفاعلة بينما تمثل ΔG_3^* ، طاقة التنشيط الحرة نسبة إلى التأثير الكهروستاتيكي على جزيئات المذيب المحيطة بالمواد المتفاعلة .

وحتى يمكن تبسيط هذه الفكرة تصور، وجود أيونين في مذيب غير موصل للكهربائية ذو ثابت عزل محدد مقداره ϵ وإن شكل هذين الأيونين كروي، وأنصاف أقطارهما r_A, r_B ويحملان شحنات مقدارها z_A, e و z_B, e (حيث أن e تمثل الشحنة الالكترونية، بينما z_A و z_B تمثل أرقام تلك الشحنات على الأيون (موجبة أو سالبة) .

وتكون المسافة التي تفصل بين الأيونين المتفاعلين، في بداية التفاعل، كبيرة جدًا لانهائية ، وكما هو موضح في الشكل التالي، ونتيجة للقوى الكهروستاتيكية فسوف يقتربان من بعضهما لتكوين المعقد المنشط . وهذا الأخير سوف يكون على شكل كرتين ملتصقتين .



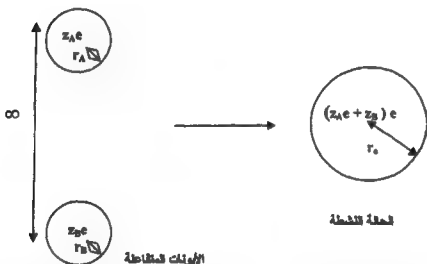
أما نصف قطره، d_{AB} ، فيكون مساو لمجموع أنصاف أقطار الأيونين $(r_A + r_B)$. وحسب هذه النظرية فإنه يمكن التعبير

عن ثابت معدل السرعة، k_r ، لتفاعل في مذيب ذو ثابت عزل معين ϵ ،
بالمعادلة الآتية :

$$\ln k_r = \ln k_0 - \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon d_{AB} kT} \quad \dots (31)$$

حيث أن k_0 تمثل ثابت السرعة في وسط ذو ثابت عزل لا نهائي، وإن
التفاعل يجري في درجة حرارية ثابتة . ويسمى للمعدد المنشط المتكون، حسب هذه
النظرية، بالمعدد المنشط الثنائي الكريات .

وبنفس الطريقة يمكن الحصول على معادلة شبيهة بالمعادلة (31) إذا
تصورنا أن الاقتراب الأيوني بين الأيونات المتفاعلة ينتج معدداً منشطاً أحادي
الكرة، ذو شحنة مساوية لمجموع شحنتي الأيونين A و B ، $((Z_A + Z_B) e)$.
ونصف قطر مقداره r_{AB} ، كما في الشكل التالي .

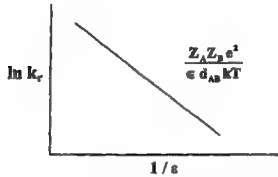


وحسب هذه النظرية، يمكن التعبير عن ثابت معدل سرعة التفاعل k_r في
مذيب ذو ثابت عزل معين مقداره ϵ وبدرجة حرارية ثابتة بالمعادلة الآتية :

$$\ln k_r = \ln k_0 - \frac{e^2}{2 \epsilon kT} \left(\frac{(Z_A + Z_B)^2}{r_{AB}} - \frac{Z_A^2}{r_A} - \frac{Z_B^2}{r_B} \right) \quad \dots (32)$$

وتختزل المعادلة (32) إلى المعادلة (31) عندما يصبح $r_A = r_B = r_{AB}$

يتضح مما تقدم ، وحسب المعادلتين (31) و (32) ، إن العلاقة البيانية بين $\ln k_r$ ومقلوب ثابت العزل للمذيب $1/\epsilon$ هي علاقة خطية تتغير بموجبها سرعة التفاعل في كل مرة يتغير فيها المذيب . كما في الشكل التالي . وتعد هذه الطريقة ، مفيدة جداً لحساب قيم d_{AB} للأيونات المختلفة عند استخدام المعادلة (31) . ومن هنا يتبين لنا كيفية تأثير المذيب على سرعة التفاعل الأيوني وبالتالي على طاقة التفاعل الحرة .



ثانياً : طبيعة الأيونات المشاركة في التفاعل :-

من الضروري أن يكون المعقد المنشط الثلاثي الكريات معتمداً على شحنة الأيونات المتفاعلة . ولنفرض أن هناك تفاعلاً بين أيونين مشحونين بشحنات سالبة ، فيترسب على ذلك أن تكون شحنة المعقد المنشط مضاعفة ، وبناء على ذلك فسوف تخضع جزيئات المذيب المجاورة لذلك المعقد إلى قوى كهروستاتيكية قوية .

ونتيجة لذلك ستكون حرية حركتها محددة في تلك المنطقة مما يسبب في انخفاض الانتروبي ، وهذه الظاهرة تسمى " الإعاقة الكهربائية " وتؤدي إلى حدوث انتروبي تشبيط سالبة . ونفس الكلام ينطبق على تفاعل بين أيونين شحنتهما موجبة .

أما إذا حدث التفاعل بين أيونين مختلفين في الشحنة فسوف تنخفض كمية الشحنة المصاحبة للمعقد المنشط، ونتيجة لذلك فسوف تنخفض الإعاقة الكهربائية أيضاً، وبالتالي يكون انتروبي التنشيط للتفاعل كمية موجبة .

وثبت أن معامل التردد الموجود في معادلة أرهنيوس يتناسب طردياً مع $R / \Delta S^\ddagger$ ، لذا فإن ظاهرة الإعاقة الكهربائية لتفاعل بين أيونين متشابهين فسي الشحنة سوف تؤدي إلى جعل قيمة معامل التردد أقل من قيمته الطبيعية، وبالعكس سوف تكون قيمة معامل التردد لتفاعل مختلف في الشحنات الأيونية، أعلى من قيمته الطبيعية والجدول التالي يوضح كيفية انخفاض أو ارتفاع قيم معامل A عن القيمة الطبيعية له ، حيث أنه من المفترض في غياب القوى الكهروستاتيكية للمحلول أن تكون قيم انتروبي التنشيط مساوية للصفر وأن تكون قيم معامل التردد الطبيعية في حدود 10^{12} لترمول⁻¹ثا⁻¹ .

جدول قيم معاملات التردد والانتروبي التنشيط لبعض التفاعلات الأيونية

التفاعل	معامل التردد $/ \text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	ΔS^\ddagger $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}] + \text{Hg}^{2+}$	1×10^8	- 100
$\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1×10^9	- 71
$\text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{OH}^-$	6×10^{10}	- 50
$\text{CH}_2\text{BrCOOCH}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1×10^{14}	- 25
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+}] + \text{OH}^-$	5×10^{17}	- 92

ثالثاً : تأثير القوة الأيونية للوسط الذي يتم فيه التفاعل :-

قام كل من العالمين برونشتد وجرم بمعالجة رياضية لتأثير القوة الأيونية للمحلول على معدل سرعة التفاعل، وقد تمت الدراسة على التفاعل



حيث أن X تمثل المعقد المنشط المتكون من تفاعل الجزيئات A و B .
وحسب نظرية المعقد المنشط، فإن معدل سرعة التفاعل يتناسب مع تركيز المعقد
المنشط المتكون $[X^*]$ ، أي أن :

$$r = k' [X^*] \quad \dots (33)$$

ومن جهة أخرى يمكن التعبير عن ثابت الاتزان للتفاعل بدلالة
الفعالية بالعلاقة الآتية :

$$K = \frac{a_{X^*}}{a_A a_B} \quad \dots (34)$$

حيث أن a تمثل الفعالية، وهي تتناسب مع التركيز $[C]$ حسب
المعادلة الآتية :

$$a a [C] = \gamma [C] \quad \dots (35)$$

وإن γ تمثل معامل الفعالية، وعند التعويض في المعادلة (34) ينتج لدينا :

$$K = \frac{[X^*]}{[A][B]} \frac{\gamma_{X^*}}{\gamma_A \gamma_B}$$

$$[X^*] = K [A] [B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^*}} \quad \dots (36) \quad \text{أي أن :}$$

وبذا نعتمد التعويض في المعادلة (33) عن قيمة $[X^*]$ نحصل على :

$$r = k' K \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^*}} [A] [B] \quad \dots (37)$$

وبذا فإن ثابت معدل السرعة حسب المعادلة (37) سيكون :

$$k_r = k' K \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^*}} \quad \dots (38)$$

وفي حالة المطول المخفف جدًا ، فإن القوة الأيونية تكون
مساوية للصفر، وعند ذلك فإن معاملات الفعالية سوف تساوي الوحدة
الواحدة . وبذا تختزل المعادلة (38) إلى :

$$k_r = k' K = k_o \quad \dots (39)$$

لذا فإنه يمكن كتابة المعادلة (38) بصيغتها العامة لمحلول ذو تركيز معين :

$$k_r = k_o \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{x^*}} \quad \dots (40)$$

أما الصيغة اللوغاريتمية للمعادلة (40) فهي :

$$\text{Log}_{10} k_r = \text{log}_{10} k_o + \text{log}_{10} \left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{x^*}} \right) \quad \dots (41)$$

وحسب نظرية ديبياي - هيكل ، فإن معامل للفعالية γ يرتبط بالقوة الأيونية

للمحلول، I ، حسب المعادلة الآتية :

$$\text{log}_{10} \gamma = -A z_i^2 \sqrt{I} . \quad \dots (42)$$

حيث أن A تمثل كمية ثابتة وتسمى بثابت ديبياي - هيكل وتساوي 0.51

لتر $^{2/3}$ / مول $^{2/3}$ بدرجة 25م وإن القوة الأيونية للمحلول ترتبط بالتركيز، C ،

حسب العلاقة الآتية :

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i \quad \dots (43)$$

وعليه فإن :

$$\text{Log}_{10} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{x^*}} = -A \sqrt{I} [z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2] \quad \dots (44)$$

وحيث أن شحنة المعقد المنشط مساوية لمجموع شحنات المواد المتفاعلة

فإن المعادلة (44) سوف تختزل إلى :

$$\text{log}_{10} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{x^*}} = 2A z_A z_B \sqrt{I} \quad \dots (45)$$

وعند تعويض المعادلة (45) بالمعادلة (41) فإن ذلك سيؤدي إلى

المعادلة الشهيرة والتي تعرف بمعادلة برونشنتد - جرم .

$$\text{log}_{10} k_r = \text{log}_{10} k_o + 2A z_A z_B \sqrt{I} \quad \dots (46)$$

$$\text{log}_{10} k_r = \text{log}_{10} k_o + 1.02 z_A z_B \sqrt{I} \quad \text{أو} :$$

وهكذا نجد أن معدل سرعة التفاعل الأيوني يتأثر بصورة مباشرة بالقوة الأيونية للمحلول، وهذا يجب أن نتذكر أنه من الممكن تغيير القوة الأيونية لأي محلول عند إضافة ملح مثليين خامل أي لا علاقة له بالتفاعل ، وهذا ما يعرف في هذه الحالة بالتأثير الأساسي نل ملح على سرعة التفاعل .

لذا يمكن استخدام ظاهرة التأثير الأساسي للملح بواسطة تطبيق المعادلة (46) ، ذلك من خلال قياس معدل سرعة التفاعل الأيوني في عدة محاليل مختلفة في لقوة الأيونية واستخراج ثابت معدل للسرعة لكل محلول ، ومن ثم رسم العلاقة البيانية للمعادلة (46) بين $\log_{10} k$ ، \sqrt{I} ، حيث من المتوقع أن يكون الرسم الناتج خطأ مستقيماً ذو ميل مكافئ للمقدار $z_A z_B$ ، والذي يمكن من خلاله معرفة ماهية التفاعل الأيوني وذلك على النحو الآتي :

أولاً: إذا كان الميل سالباً فإن ذلك يعني أن زيادة القوة الأيونية للمحلول قد أدت إلى خفض معدل سرعة التفاعل، ويحصل ذلك فقط عندما تكون الأيونات المتفاعلة متعاكسة بالإشارة وعليه فإن حاصل ضرب $z_A z_B$ سوف يكون كمية سالبة مما يجعل قيمة $\log_{10} k$ أقل من قيمة $\log k_0$ بمقدار $1.02 z_A z_B \sqrt{I}$. فكلما زادت قيمة \sqrt{I} ازدادت قيمة هذا المقدار، ومن بعد يؤدي ذلك إلى خفض ثابت معدل للسرعة بصورة أكبر .

ثانياً: أما إذا كانت قيمة الميل موجبة، فسوف يحدث عكسي ما ذكر في أعلاه، فإذا كانت الأيونات المتفاعلة متشابهة بالإشارة، فإن حاصل ضرب $z_A z_B$ سوف يكون كمية موجبة، لذا فإن زيادة القوة الأيونية للمحلول ستؤدي إلى جعل قيمة $\log_{10} k$ أكبر من قيمة $\log_{10} k_0$ بمقدار $1.02 z_A z_B \sqrt{I}$ ، وعليه فإنه كلما ازدادت قيمة \sqrt{I} ازدادت

تبعًا لها قيمة هذا المقدار مما سيؤدي إلى ارتفاع ثابت معدل السرعة بصورة أكبر .

ثالثًا: هناك حالة خاصة، وذلك عندما تكون قيمة الميل مساوية للصفر، فإن ذلك يعني أن أحد المركبات المشتركة في التفاعل غير متأين، لذا فإن قيمة $z_A z_B$ سوف تساوي الصفر، وهذا يؤدي إلى عدم تغير معدل سرعة التفاعل عند تغيير القوة الأيونية للمحلول .

الباب الحادي عشر أمثلة وأسئلة عامة

الباب الحادي عشر

" أمثلة وأسئلة عامة "

مثال (1) :-

إن سرعة التحلل المائي لخلاات الأثيل المحفزة بمطول حامض الهيدروكلوريك يتبع قانون السرعة الآتي : $[H^+] \text{ [استر]} = k \frac{d[\text{استر}]}{dt}$ -
حيث $k = 0.1 \text{ M}^{-1}$ عند 25°C فأحسب الزمن اللازم لتحلل نصف الإستر إذا كانت التراكيز الابتدائية للإستر والحامض هي 0.02 M , 0.01 M على التوالي :

الحل :

بما أن حامض HCl هو عامل محفز فإن تركيزه لا يتغير . وبالتالي فلقانون السرعة سيختزل إلى الصيغة التالية . $[\text{استر}] \frac{d}{dt} = k_{app}$ -
حيث k_{app} هو ثابت السرعة الظاهري وهنا يساوي $k [H^+]$ أي أن :

$$k_{app} = (0.1 \text{ M}^{-1} \text{ hr}^{-1}) (0.01 \text{ M}) = 10^{-3} \text{ hr}$$

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{k_{app}} = \frac{0.693}{10^{-3}} = 693 \text{ hr} \quad \text{وعندئذ نكتب :}$$

مثال (2) :-

في دراسة حركية تفاعل الرتبة الأولى $A \rightarrow \text{products}$ وجد أن $\frac{[A]}{[A]_0}$ تساوي 0.125 بعد مرور ساعة واحدة . فإذا كان النظام في بداية التفاعل يتضمن وجود 0.2 mol من المادة الغازية A عند الظروف القياسية ، فأحسب سرعة التفاعل الابتدائية بدلالة مولات المادة المتفاعلة A بالثانية .

الحل :

قبل الدخول في حل هذا السؤال نود أن نتطرق بإيجاز إلى عمر النصف :

أ) لتفاعل الرتبة الأولى يكون $t_{0.5} = \frac{0.693}{k}$ ولفترات عمر نصف متتالية يكون $^{(1/2)}$, $^{(1/4)}$, ... , $^{(1/2^n)}$ حيث n عدد أعمار النصف .

ب) لتفاعل الرتبة الثانية $2A \rightarrow \text{products}$ يكون $t_{0.5} = - \frac{1}{[A]_0 k}$ وعند بداية كل عمر نصف فإن $[A]^0$ ستكون التركيز عند تلك النقطة وبالتالي فإن الزمن اللازم للإخفاضات المتعاقبة في التركيز $[A]$ إلى النصف سيتضاعف في كل مرة . وهكذا فإن $t_{1.4} = 3t_{0.5}$

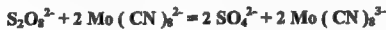
وبما أن النظام يتضمن في البداية 0.2mole . من المادة لذا فإن 0.125 تعود إلى $(\frac{1}{4})$. وعندئذ فالزمن ساعة واحدة يمثل ثلاثة أنصاف وبالتالي سيكون عمر نصف واحد مساوياً لـ 20 min والآن بإمكاننا إيجاد ثابت السرعة .

$$k = \frac{0.693}{t_{0.5}} = \frac{0.693}{20 \text{ min}} = 3.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \quad \text{لتفاعل الرتبة الأولى :}$$

$$\begin{aligned} - \frac{d[A]}{dt} &= k [A] \quad \text{أما لإيجاد سرعة التفاعل الابتدائية فهي كما يلي :} \\ &= (3.4 \times 10^{-2}) (0.2 \text{ mol}) = 0.0068 = 1.15 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \end{aligned}$$

مثال (3) :

في لحظة خلط المواد كان المحلول يحتوي على 0.01 M من $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ مع 0.02 M من $\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$ ، الذين بعد الخلط قد تفاعلا (عند 20°C) كالآتي :



أما تراكيز $\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$ (مول باللتر) بعد فترات زمنية t كالآتي :

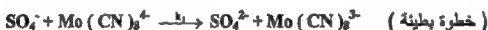
التركيز	0.02	0.015	0.010	0.005	0.0025
الزمن (ساعة)	0	30	90	270	630

$$\frac{d[\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}]}{dt} = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^a [\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}]^b$$

فأوجد : أولاً : الرتبة الكلية (أي $a + b$) للتفاعل .

وثانياً : قيمة ثابت السرعة k المنسجمة مع جوابك لـ أولاً .

وثالثاً : أثبت معادلة السرعة الممكن الحصول عليها من الميكانيكية
التالية :



الحل :

أولاً: نستخدم الرموز التالية : $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{A}]$, $[\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}] = [\text{B}]$

وبما أن $[\text{A}]$ تساوي $[\text{B}]$ $\frac{1}{2}$ ولأن B , A تتفاعلان بهذه النسبة لذا فإن

$[\text{A}] = \frac{1}{2} [\text{B}]$ وبالتالي يصبح قانون السرعة بالشكل التالي :

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = -k (\frac{1}{2} [\text{B}])^a ([\text{B}])^b = -k' [\text{B}]^{(a+b)}$$

(حيث أن $k' = k (\frac{1}{2})^a$) .

ويتبين لنا أنه يلزم زمن مقداره 90 hr لأجل تقاقل نصف B , 180 hr

أخرى لتفاعل نصف B $\frac{1}{2}$ أي أن عمر النصف يتضاعف في كل مرة وعندئذ

يكون $a + b = 2$ أي أن التفاعل من الرتبة الثانية .

$$t_{0.5} = \frac{1}{k'[\text{B}]_0} \quad \text{or} \quad k' = \frac{1}{t_{0.5}[\text{B}]_0} \quad \text{ثانياً :}$$

$$k' = \frac{1}{(90 \text{ hr})(0.02 \text{ M})} = 0.55 \text{ M}^{-1} \text{ hr}^{-1}$$

وهنا لا نستطيع إيجاد k الحقيقة لأننا نعرف قيمة a (حيث أن $k' = k (1/2)$).

وثالثاً :

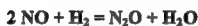
إن الخطوة البطيئة هي المحددة لسرعة التفاعل وعندئذ نكتب معادلة

$$r = k_1 [SO_4^{2-}] [Mo(CN)_6^{4-}] \quad \text{السرعة كالآتي :}$$

$$[SO_4^{2-}] = K [S_2O_8^{2-}] \text{ or } [SO_4^{2-}] = K^{1/2} [S_2O_8^{2-}]^{1/2} \quad \text{ومن الاتزان :}$$

$$r = k_1 K^{1/2} [S_2O_8^{2-}]^{1/2} [Mo(CN)_6^{4-}] \quad \text{ومعادلة السرعة تكون :}$$

مثال (4) :



إن التفاعل التالي :

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k P_{NO}^2 P_{H_2}$$

يتبع قانون السرعة :

وعند دراسته حركياً تم الحصول على النتائج التالية :

التجربة	$(P_{NO})_0$ mm Hg	$(P_{H_2})_0$ mm Hg	عمر النصف (sec)	درجة الحرارة (°C)
الأولى	600	10	19.2	820
الثانية	600	20	?	820
الثالثة	10	600	830	820
الرابعة	20	600	?	820
الخامسة	600	10	10	840

والمطلوب : أ) إيجاد أعمار أنصاف المفقودة في الجدول .

ب) إيجاد قيمة k عند $820^\circ C$ (بوحدة $(mm Hg)^{-2} s^{-1}$) .

ج) حساب طاقة التنشيط .

د) أكتب ميكانيكية التفاعل تعطي قانون السرعة المعطى في السؤال .

هـ) إيجاد عمر النصف عند درجة حرارة $820^\circ C$ إذا كان

$$P_{H_2}^0 = 10 \text{ mm Hg} \text{ و } P_{NO}^0 = 20$$

الحل :-

في التجريبتين الأولى والثانية استخدمنا كمية فائضة من NO لذا فإن التفاعل سيكون من الرتبة الأولى وقانون السرعة له سيكون : $r = k_{app} P_{H_2}$

وعمر النصف لتفاعل الرتبة لا يعتمد على تركيز المادة الابتدائي أي سيكون عمر النصف المفقود للتجربة الثانية مساوياً لـ 19.2 s .

ما في حالة التجريبتين الثالثة والرابعة فقد استخدمنا كمية فائضة من H_2 ولذا فإن التفاعل سيكون في هذه الحالة من الرتبة الثانية وقانون السرعة سيكون $r = k'_{app} P_{NO}^2$. وعمر النصف لتفاعل الرتبة الثانية هو :

$$t_{0.5} = \frac{1}{k'_{app} (P_{NO})_0} \quad \text{or} \quad k'_{app} = \frac{1}{(t_{0.5})(P_{NO})_0}$$

$$k'_{app} = \frac{1}{(830)(10)} \quad 1.2 \times 10^{-4} \text{ (mm Hg}^{-1} \text{) s}^{-1} \quad \text{: وفي التجربة الثالثة}$$

$$k'_{app} = \frac{1}{k'_{app} (P_{NO})_0} \quad \text{وللتجربة الرابعة :}$$

$$1.2 \times 10^{-4} = \frac{1}{(t_{0.5})(20)}$$

$$t_{0.5} = 415 \text{ s} \quad \text{ومنها نحصل على :}$$

(ب) من التجربة الأولى يمكن حساب k حيث التفاعل من الرتبة الأولى :

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{k_{app}} \quad \text{or} \quad k_{app} = \frac{0.693}{t_{0.5}} = \frac{0.693}{19.2} = 0.036 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{app} = k P_{NO}^2 \quad \text{or} \quad k = \frac{k_{app}}{P_{NO}^2} = \frac{0.693}{(600)^2} = 1 \times 10^{-7} \text{ (mm Hg)}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad \text{ولكن}$$

(ج) نأخذ التجريبتين الأولى والخامسة :

في التجربة الأولى عند 820° درجة يكون :

$$(t_{0.5})_I = \frac{0.693}{k_I (P_{NO})_I^2}$$

وفي التجربة الخامسة عند 840°C يكون :

$$(t_{0.5})_V = \frac{0.693}{k_V (P_{NO})_V^2}$$

وبما أن : $(P_{NO})_I = (P_{NO})_V = 600 \text{ mm Hg}$ عندئذ نحصل على :

$$\frac{(t_{0.5})_I}{(t_{0.5})_V} = \frac{k_V}{k_I} = \frac{19.2}{10} \quad \therefore \frac{k_I}{k_V} = \frac{19.2}{10}$$

والآن نستخدم معادلة أرينيسوس :

$$\text{Log } \frac{k_I}{k_V} = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{1}{T_V} - \frac{1}{T_I} \right)$$

$$\text{log } \frac{10}{19.2} = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{1}{1113} - \frac{1}{1093} \right) \quad (R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

ومن هنا نحصل على قيمة E_a بوحدة (J mol⁻¹) وإذا عوضنا
عن $R = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ فإن E_a ستكون بوحدة (Cal mol⁻¹) .

د) الميكانيكية المحتملة للتفاعل نعطيها كالآتي :



هـ) يتضح لنا أن استهلاك NO هو ضعف استهلاك H₂ في التفاعل، أي أن نسبة
منطقيتهما اثنين إلى واحد تستخدم خلال التفاعل . وبهذا قانون السرعة يكون :

$$\frac{dP_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k [2P_{\text{H}_2}]^2 [P_{\text{H}_2}] = 4k P_{\text{H}_2}^3 = - \frac{dP_{\text{H}_2}}{dt}$$

إن إجراء تكامل للمعادلة أعلاه تعطي الآتي :

$$4k \int_0^t dt = - \int_{(P_{\text{H}_2})_0}^{P_{\text{H}_2}} \frac{1}{P_{\text{H}_2}^3} dP_{\text{H}_2}$$

$$8kt = \frac{1}{P_{\text{H}_2}^2} - \frac{1}{(P_{\text{H}_2}^2)_0}$$

ولإيجاد عمر النصف $t_{0.5}$ فنحسب في المعادلة أعلاه

$$\text{عن } P_{H_2} \rightarrow (P_{H_2})_0 / 2 \text{ ينتج لنا : } t_{0.5} = \frac{3}{8k(P_{H_2})_0^2} \text{ وهكذا فإن :}$$

$$t_{0.5} = \frac{3}{8(1 \times 10^{-7} \text{ mm Hg}^{-1} \text{ s}^{-1})(10 \text{ mm Hg})^2} = 3.8 \times 10^4 \text{ sec.}$$

مثال (5) :-

ثبت أن ميكانيكية تفاعل الحديد والفلانديوم هي :



والمطلوب : أولاً : ما هو التفاعل الإجمالي الذي تمثله الميكانيكية أعلاه .

ثانياً : اشتق قانون السرعة بالاستناد على الميكانيكية المذكورة أعلاه . ثم ما

هي طاقة التنشيط الحقيقية لتفاعل (2) إذا كانت قيمة ΔH° لتفاعل (1) تساوي

5 kcal - وإن طاقة التنشيط الظاهرية للتفاعل الإجمالي تساوي 12 kcal .

ثالثاً : إذا كان $V(V)$ يملك سلوك مادة وسطية ضئيلة الكمية فكيف يمكنه

إيجاد تعبير لتركيزه بدلالة تراكيز المواد الأخرى مستخدماً طريقة الحالة

المستقرة .

الحل :



$$\frac{d[V(V)]}{dt} = k_2 [V(V)] [V(III)] \quad \text{ثانياً : من الخطوة البطيئة نجد أن :}$$

$$K = \frac{[\text{Fe(II)}][V(V)]}{[\text{Fe(III)}][V(V)]} \quad \text{ولحصل من معادلة الاتزان السريعة (1) الآتي :}$$

$$[V(V)] = K \frac{[\text{Fe(III)}][V(V)]}{[\text{Fe(II)}]} \quad \text{أو :}$$

$$\frac{d[V_{(g)}]}{dt} = k_2 K \frac{[Fe_{(m)}][V_{(g)}][V_{(m)}]}{[Fe_{(m)}]} : \text{وتكون معادلة السرعة هي :}$$

$$= k_{app} \frac{[Fe_{(m)}][V_{(g)}][V_{(m)}]}{[Fe_{(m)}]}$$

والآن إذا كان ثابت سرعة التفاعل مركباً (كأن يكون k_{app}) أي يساوي لحاصل ضرب كميتين (معتمدتين على درجة الحرارة) فإن تطبيق معادلة أرهينوس سيعطي فقط طاقة تنشيط ظاهرية $(E_a)_{app}$ (أي ليست طاقة التنشيط الفعلية، E_a) . فإذا كان $k_{app} = kK$ (حيث K هو ثابت الاتزان) عندئذ يكون :

$$(E_a)_{app} = E_a + \Delta H^\circ$$

وحيث ΔH° يمثل التغير في الإنثالبي فإن :

$$(E_a)_{app} = (E_a)_2 + (\Delta H^\circ)$$

$$12 \text{ kcal} = (E_a)_2 + (-5 \text{ kcal}) \quad (E_a)_2 = 17 \text{ kcal}$$

وهي طاقة التنشيط الفعلية للمعادلة (2) المحددة لمرعة التفاعل .

مثال ٢ : نطبق طريقة الحالة المستقرة للمادة $V_{(g)}$ وكما يلي :

$$\frac{d[V_{(g)}]}{dt} = 0 = k_2 [Fe_{(m)}][V_{(g)}] - k_1 [Fe_{(m)}][V_{(g)}] - k_2 [V_{(g)}][V_{(m)}]$$

$$[V_{(g)}] = \frac{k_1 [Fe_{(m)}][V_{(g)}][V_{(m)}]}{[Fe_{(m)}]} \quad \text{ومنها نحصل على :}$$

مسألة (6) :-

إن سرعة التفاعل نحو الأمام للتفاعل $2NO + O_2 = 2NO_2$ تتغير قانون السرعة: $r = k [NO]^2 [O_2]$ وقد وجد أن قيمة k تتناقص كلما ارتفعت درجة الحرارة ، فكيف يمكنك تفسير هذه الحالة الغير متوقعة ؟

نكتب الميكانيكية التالية المنسجمة مع قانون السرعة المعطى في السؤال :



ومن الخطوة البطيئة (2) المحددة للسرعة نكتب :

$$r = k [N_2O_2] [O_2] \quad \text{ومن خطوة الاتزان (1) نحصل على :}$$

$$[N_2O_2] = K [NO]^2$$

وبالتالي تصبح معادلة السرعة : $r = kK [NO]^2 [O_2] = k_{app} [NO]^2 [O_2]$

وستكون طاقة التنشيط الظاهرية $(E_a)_{app}$ مساوية لمجموع طاقة

التنشيط الفعلية E_a للخطوة (2) المحددة للسرعة والتغير في الإنثالبي ΔH°

$$(E_a)_{app} = (E_a)_2 + (\Delta H^\circ)_1 \quad \text{للتوازن (1) أي :}$$

وهنا ΔH° يجب أن يكون سالبًا وإذا كان ΔH° سالبًا بدرجة عالية فإنه

سيكون ممكنًا الحصول على قيمة سالبة لـ $(E_a)_{app}$ (النتيجة أيضًا . وفي مثل هذه

الحالة وفقًا لمعادلة أرهنيوس $k_{app} = Ae^{-(E_a)_{app}/RT}$ تتناقص قيمة k_{app} كلما

ارتفعت درجة الحرارة .

مثال (7) :-

يحضر عادة تفكك الأوزون $O_3 = 2 O_2$ بواسطة العديد من الغازات ومن بينها غاز

CO_2 . والنتائج المدونة في الجدول أدناه تعطي تغير الضغط الكلي للمزيج (وعند

$50^\circ C$) مع الزمن . والمزيج في البداية يشتمل على O_3 , CO_2 .

التجربة الأولى [CO ₂] = 0.01 mol lit ⁻¹		التجربة الثانية [CO ₂] = 0.005 mol liter ⁻¹	
الزمن time (min)	الضغط الكلي P _{tot} (mm Hg)	الزمن time (min)	الضغط الكلي P _{tot} (mm Hg)
0	400	0	300
30	450	30	330
60	475	60	350
∞	500	120	375
		∞	400

والمطلوب: أولاً: إيجاد الرتبة الظاهرية apparent order للتجربة الأولى في الجدول أعلاه وكذلك حساب قيمة k_{app} .

ثانياً: نفرض أن قانون السرعة هو: $\frac{d[O_3]}{dt} = -k [O_3]^a [CO_2]^b$ فما هي قيمة b ثم أحسب قيمة k .

ثالثاً: إن قيمة k تزداد بمقدار 4 مرات قيمته الأصلية عند زيادة درجة الحرارة بمقدار عشرة درجات مئوية فكيف يمكنك إيجاد طاقة التنشيط.
رابعاً: إن الميكانيكية المقترحة للتفكك بعدم وجود CO_2 هي:



الحل:

أولاً: عند الزمن t يعطي P_{O_3} كما يلي: $(P_{O_3})_t = (P_{tot})_t - (P_{tot})_{\infty}$

أما الضغط الابتدائي للأوزون فهو: $(P_{O_3})_0 = (P_{tot})_0 - (P_{tot})_{\infty}$

وفي حالة التجربة الأولى وعند الزمن 30 min يكون: $(P_{O_3})_{30} / (P_{O_3})_0 = 0.5$

وعند الزمن 60 min يكون: $(P_{O_3})_{60} / (P_{O_3})_0 = 0.25$

ونجد أن عمر النصف هو ثابت والتفاعل يكون من الرتبة الأولى وله نكتب:

$$k_{app} = \frac{0.693}{30 \text{ min}} = 0.023 \text{ min}^{-1}$$

ثانياً: وبصورة مشابهة لما ذكرناه في أولاً أعلاه، نحصل مع التجربة الثانية ما يلي:

عند الزمن 30 min $(P_{O_3})_{30} / (P_{O_3})_0 = 0.7$

وعند الزمن 60 min $(P_{O_3})_{30} / (P_{O_3})_0 = 0.5$

وعند الزمن 120 min $(P_{O_3})_{60} / (P_{O_3})_0 = 0.25$

وهكذا فالزمن 60 min هو عمر النصف .

وبالمقارنة مع التجربة الأولى: نلاحظ أن زمن استهلاك نصف المادة هو 30 min أما مع التجربة الثانية فقد استغرق ذلك 60 min وهذا يعني أن السرعة قد انخفضت إلى النصف عندما استخدم تركيز لـ CO_2 نصف ما استخدم منه في التجربة الأولى . وعندئذ ستكون b مساوية واحد .

$$k_{app} = k [\text{CO}_2] \quad \text{والآن بما أن :}$$

$$0.023 \text{ min}^{-1} = k (0.005 \text{ mol lit}^{-1})$$

$$k = 4.6 \text{ mol}^{-1} \text{ lit} \cdot \text{min}^{-1} \quad \text{ومنها نحصل على :}$$

ثالثاً: إن معادلة أرهنيوس عند درجتين حراريتين تكتب كما يلي :

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\log 4 = \frac{E_a}{(2.303)(1.98 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} \left(\frac{1}{323} - \frac{1}{333} \right)$$

ومنها نحصل على طاقة التنشيط بوحدة (cal mol⁻¹)

رابعاً: إن الأوكسجين الذري هو بوضوح يمثل نموذجاً وسطياً ذا تركيز ضئيلاً .

وباستخدام طريقة الحالة المستقرة نكتب الآتي :

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0 = k_1 [\text{O}_3]^2 - k_2 [\text{O}_3] [\text{O}_2] [\text{O}] - k_3 [\text{O}_3] [\text{O}]$$

$$[\text{O}] = \frac{k_1 [\text{O}_3]^2}{k_2 [\text{O}_3] [\text{O}_2] + k_3 [\text{O}_3]} = \frac{k_1 [\text{O}_3]}{k_2 [\text{O}_2] + k_3} \quad \text{ومنها نحصل على :}$$

$$\frac{-d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_3 [\text{O}_3] [\text{O}] \quad \text{أما سرعة التفاعل فتكون :}$$

(إن العامل 2 قد أدخل في هذه المعادلة لأن في كل مرة يحدث

التفاعل الثاني في الميكانيكية يسبقه استهلاك جزيئة O_3 في التفاعل الأول

من نفس الميكانيكية) . وبعد التعويض عن [O] تصبح معادلة السرعة كالتالي :

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[O_3]}{k_2[O_2] + k_3}$$

مثال (8) :

تفاعل المادة A لتعطي نواتج بطريقتين مختلفتين (كلاهما من الرتبة الأولى) .

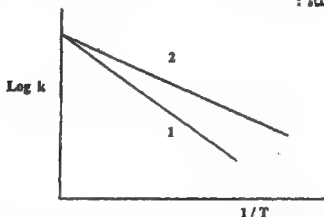


نجد إن النواتج B, C هي المطلوبة في حين D, E هي النواتج الجانبية غير المطلوبة (ولنفترض أن عامل التردد لكلا التفاعلين يكون متماثلاً) ولا يعتمد على درجة الحرارة (ولكن طاقة التنشيط للتفاعل (1) هي أكبر من تلك للتفاعل (2) .

أولاً : إعطاء مخطط وصفي بين $\log k$ مقابل $1/T$ لكل من k_1 و k_2 .

ثانياً : وضح إذا كان بالإمكان أن تكون سرعة تفاعل (1) أعلى أو أقل من التفاعل (2) .

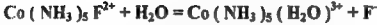
الحل : **أولاً :** عند درجة حرارة $T = \infty$ يصبح الحد $e^{-E_a/RT}$ مساوياً لـ واحد لذا فإن الخططين المستقيمين سيقطعان محور $\log k$ عند نفس النقطة كما هو مبين في الشكل أدناه :



وبما أن E_a للتفاعل (1) هي أكبر من تلك للتفاعل (2) لذا من الميل (slope) لـ $\log k_1$ سيكون أكبر كما هو واضح في الشكل أعلاه .
ثانياً : ونستنتج مما ذكر أعلاه أن سرعة تفاعل (1) تكون أبطأ من تلكه للتفاعل (2) عند أية درجة حرارة محددة .

" الأسئلة "

1- إن التفاعل التالي :



هو تفاعل محفز بحامض ويجري وفقاً لقانون السرعة التالي :

$$r = - \frac{d[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}]}{dt} = k [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}]^a [\text{H}^+]^b$$

ونودون لهذا التفاعل النتائج التالية والتي تتضمن $t_{0.5}$

(أو تكتب $t_{1/2}$) وكذلك أعمار ثلاثة الأرباع $t_{3/4}$ للمعد إزاء الدرجات الحرارية والتراكيز الابتدائية المشار إليها . (أما M فهي مولاري) .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}]_0 \text{ M}$	$[\text{H}^+]$	$t_{1/2} \text{ (hr)}$	$t_{3/4} \text{ (hr)}$
0.1	25	1	2
0.2	25	0.5	1
0.1	35	0.5	1

المطلوب :

أولاً: قيم b, a . ثانياً: قيمة k . ثالثاً: طاقة التنشيط E_a .

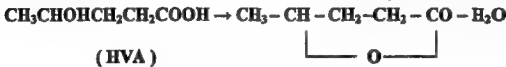
2- إن سرعة التحفيز الحامضي لعملية الكتلة Lactonization لحامض

هيدروكسي فاليريك Hydroxyvaleric Acid تعطى حسب قانون

$$r = - \frac{d[\text{HVA}]}{dt} = k [\text{HVA}] [\text{HCl}]$$

السرعة التالي :

أما التفاعل الإجمالي فهو :



أما k قيمته تساوي $4.0 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ عند 25°C . والمطلوب :

أولاً : أحسب الزمن اللازم لتفاعل نصف HVA، إذا كان التركيز الابتدائي لكل من HVA, HCl يساوي 0.01 M (عند 25°C) .

ثانياً : لنفس التراكيز الابتدائية المذكورة سابقاً ، ما هي درجة الحرارة التي عندها يصبح عمر النصف نصف قيمته، إذا كانت طاقة التنشيط تساوي 20 kcal .

3 - درست حركية التفاعل $N_2O_5 + NO = 3NO_2$ عند درجة حرارة 25°C وعندما كانت الضغوط البدائية لـ N_2O_5 , NO تساوي 1 mm Hg وعلى التوالي فإن مخطط $\log P_{N_2O_5}$ مقابل الزمن قد أعطى خط مستقيم ميله يكافئ عمر نصف مقداره 20hr وفي تجربة ثانية استخدمنا لكل من N_2O_5 , NO ضغط بدائي قدره 50 mm Hg وكانت النتائج هي :

الضغط الكلي	125	115	100	P_{tot} (mmHg)	الضغط الكلي
2	1	0	time (hr)	الزمن	

المطلوب :

أولاً : افترض أن قانون السرعة العملي هو :
 $r = k P_{N_2O_5}^X P_{NO}^Y$ فبين من النتائج أعلاه كم ستكون X , Y . ثم أحسب قيمة k .

ثانياً : تم اقتراح الميكانيكية التالية للتفاعل :



بالاعتماد على طريقة الحالة المستقرة اشتق قانون السرعة لهذه الميكانيكية .

ثالثاً : أحسب عمر النصف إذا كان الضغط البدائي لـ N_2O_5 , NO يساوي 1 mm Hg , 100 mm Hg على التوالي (المطلوب هنا هو عمر تفاعل نصف NO) .

4- إن الميكانيكية المذكورة أعلاه قد اقترح للتحلل المائي لـ $Co (NH_3)_5 Cl^{2+}$ بوجود قاعدة :

- 1) $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+} + \text{OH}^- \xrightleftharpoons{k} \text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)(\text{Cl})^+ + \text{H}_2\text{O}$
(اتزان سريع)
- 2) $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)(\text{Cl})^+ \xrightarrow{k_1} \text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)^{2+} + \text{Cl}^-$
(خطوة بطيئة)
- 3) $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)^{2+} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_2} \text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})^{2+}$
(خطوة سريعة)

المطلوب : هو اشتقاق قانون السرعة لهذه الميكانيكية



يتبع قانون السرعة $\frac{d[A]}{dt} = -k[A][\text{OH}^-]$ حيث A

هي $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ وقد وجد بأن الزمن اللازم لتفاعل واحد بالمئة من A عند 25°C هو 0.5 min في حالة المحلول بحوي 0.002 M من A و 0.3 M من NaOH. والمطلوب : حساب k ثم الزمن التي يتطلبه تفاعل المادة A .

6- يبلغ ثابت سرعة التفاعل : $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ عند درجة 593 مطلقة $2.20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. اوجد النسبة لمئوية لتفكك SO_2Cl_2 عند تسخين المادة إلى 593 مطلقة لمدة ساعتين ؟



ويتحقق الاتزان بسرعة في الخطوة الأولى، ويبلغ ثابت الاتزان K_1 . أشتق علاقة لمرعة تكوين الناتج C بدلالة ثابت الاتزان K_1 وثابت السرعة (K_2) للخطوة الثانية .



باستعمال مولات متساوية وكانت النتائج التجريبية كالآتي :

202	243	251	288	375	340.5	354	الضغط الابتدائي P
224	176	180	140	95	102	81	عمر النصف (t)

احسب رتبة التفاعل . ثم أوجد ميكانيكية للتفاعل ؟



يوجد بخار الزئبق موضحة في الخطوات التالية :-



استخرج سرعة تكوين C_2H_6 بدلالة ثوابت السرعة وتركيز

$[H_2]$, $[Hg]$ و $[C_2H_4]$. افترض أن H و C_2H_5 تصل إلى تراكيزها المتعلقة بحالة الاطراد .

10- تفاعل معين يجري بنسبة 20% في 12.6 دقيقة بدرجة 300 مطلقه، وتكتمل نفس النسبة من التفاعل في 3.20 دقيقة في 340 درجة مطلقه . احسب طاقة تنشيط التفاعل .



$0.0234 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ في 400 درجة مطلقه ، وطاقة تنشيط التفاعل E_a تبلغ 150 kJ mol^{-1} . واحسب قيم انتروبي التنشيط ΔS^\ddagger وانتالبي التنشيط ΔH^\ddagger .

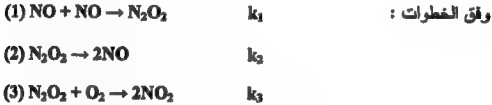


هو من الرتبة الأولى في كلا الاتجاهين، وإن عمر النصف (t_1) للتفاعل يبلغ 10 دقائق . فإذا كان تركيز $D-R_1R_2R_3CBr$ هو مول واحد، فما هو تركيز $L-R_1R_2R_3CBr$ بعد مرور عشر دقائق على بدء التفاعل ؟



حيث K ثابت الاتزان للخطوة الأولى ، K_1 و K_2 ثابتي السرعة للخطوتين الثانية والثالثة . استخرج معادلة السرعة المشتقة على تكوين الميثان على اعتبار تحقق الاتزان في الخطوة الأولى وبلوغ H إلى حالة الاطراد وثبت أن:-

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = 2k_1 K^{1/2} [C_2H_6]^{1/2} [H_2]$$



بالاستناد إلى فكرة حالة الاطراد وانطلاق الفكرة على $[N_2O_2]$ ، استخرج معادلة السرعة :

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{2k_1k_3[NO]^2[O_2]}{k_2 + k_3[O_2]}$$

افتراض أن كمية قليلة من N_2O_2 المتكون في الخطوة الأولى تستهلك في الخطوة الثالثة لتكوين NO_2 ، وإن القسط الأكبر من N_2O_2 ينصرف إلى تكوين NO وفق الخطوة الثانية . فإذا كانت طاقة التنشيط هي :

$$E_1 = 82 \text{ kJ} , E_2 = 205 \text{ kJ} , E_3 = 82 \text{ kJ}$$

أوجد طاقة التنشيط الكلية للتفاعل .

15- ثبت أن الزمن اللازم لإكمال 99.9% من تفاعل المرتبة الأولى يبلغ عشرة أضعاف الزمن الذي يستغرقه إكمال 50% من التفاعل .

16- جرث دراسة التفاعل : $N + C_2H_4 \rightarrow HCN + CH_3$

في مفاعل جريان يشتمل على تحريك ومزج المواد، وإن حجم المفاعل 10 سنتيمتر مكعب . وجرى إدخال المواد المتفاعلة في المفاعل مخلوطة مع تيار من غاز النيتروجين بسرعة 3.6×10^{-6} مول في الثانية بحيث كانت سرعة جريان C_2H_4 في المفاعل 6.0×10^{-6} . فإذا كان ثابت السرعة للتفاعل في 313 درجة مطلقة هو 1.6×10^{-13} (molecules . cm⁻³)⁻¹ s⁻¹ كم يكون تركيز جذور CH_3 داخل المفاعل تحت هذه الظروف ؟

17- تمت متابعة تمييز السكروز بفعل إنزيم الأنفريكتاز وذلك من قياس السرعة الابتدائية باستخدام قراءات جهاز البولاريمتر عند تراكيز أولية مختلفة من السكروز .

0.234	0.175	0.146	0.117	0.0876	0.0584	0.0291	تركيز السكروز (mol dm ⁻³)
0.371	0.372	0.349	0.330	0.311	0.265	0.182	السرعة الابتدائية
0.188	0.192	0.186	0.182	0.154	0.111	0.083	السرعة الابتدائية (2M Urea)

وباستخدام معادلة لاين ويفر - بركه ، أحسب ثابت ميجالس (K_m) لمعدّد الإنزيم مع المادة المتفاعلة .

18- يتفكك أوكسيد النيتروز بالفلل المساعد للذهب في 900 درجة مئوية باستخدام ضغط . 200 مليمتر من الغاز . ويكتمل تفكك 50% من الغاز في 53 دقيقة و 73% منه في 100 دقيقة . أحسب مرتبة التفاعل . ما مقدار ما يتفكك من الغاز في 100 دقيقة عند نفس درجة الحرارة باستخدام 600 مليمتر من الغاز ؟

19- يتفكك ثنائي مثيل الأثير في درجات الحرارة العالية وفق المعادلة :



وباستخدام إبقاء تفاعل مغلق بدرجة 504 مئوية . ازداد الضغط داخل إناء

التفاعل وفق الجدول التالي :

الزمن بالثانية	0	390	665	1195	2240	3155	ما لانتهاء
الضغط الكلي (ملمتر)	312	408	468	562	714	779	931

استخرج من هذه المعلومات :

أ- رتبة التفاعل . ب- ثابت السرعة النوعي للتفاعل .

ج- عامل التردد (A) إذا كانت طاقة تنشيط التفاعل هي: $245.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

20- يعتبر تحول بيتا كلوكوز إلى ألفا كلوكوز في المحلول المائي تفاعلاً عكوساً . وقد أمكن الحصول على المعلومات التالية باستخدام جهاز البولاريميتزر .

الزمن بالدقيقة	20	40	60	80	120	360	1140
زاوية الدوران (درجة)	10.81	13.27	15.10	17.47	18.20	20.32	20.39

وتعتبر القراءة الأخيرة عن حالة الاتزان . أثبت أن التفاعل هو من المرتبة

الأولى واستخرج ثابت السرعة النوعي للتفاعل .



والتفاعل يعتبر من المرتبة الأولى . ويتغير ثابت السرعة النوعي (k)

للتفاعل مع درجة الحرارة كما في الجدول الآتي :

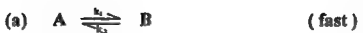
درجة الحرارة المئوية	20	30	40	50	60
min^{-1}	$1.66 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	6.78×10^{-3}	21×10^{-3}	68×10^{-3}	0.251

أحسب عامل التردد A وطاقة التنشيط E باستعمال معادلة أرينيوس في هذا

المدى من درجات الحرارة .

22- باستخدام فكرة حالة الاطرداء، أشتق معادلة السرعة لكل من

الخطوتين التاليتين :



- 23- مزج محلول المادة A مع حجم مساو من محلول المادة B ، وكان كل من المحلولين يحتوي على نفس العدد من المولات، بحيث حدث التفاعل التالي: $A + B = C$ وبعد مرور ساعة واحدة على التفاعل تفاعل 75% من المادة A . ما كمية المادة A غير المتفاعلة بعد انقضاء ساعتين على اعتبار أن التفاعل هو من :
 أ- المرتبة الأولى بالنسبة للمادة A ومن المرتبة الصفر بالنسبة للمادة B .
 ب- المرتبة الأولى بالنسبة لكل من المادتين المتفاعلتين .
 ج- المرتبة صفر بالنسبة لكل من المادتين المتفاعلتين .

24- السرعة الابتدائية (v) تخضع للمعادلة : $V = \frac{V_s}{1 + k_m/[S]}$

حيث V_s السرعة الابتدائية القصوى التي يمكن الحصول عليها باستعمال كمية معينة من الإنزيم، k_m ثابت مجالس و $[S]$ تركيز سكريات الصوديوم .
 أحسب قيم k_m و V_s من المعلومات التالية:

$[S] \times 10^3, M :$ 10 2 1 0.5 0.33

$v \times 10^6, M/S :$ 1.17 0.99 0.79 0.62 0.50

25- يتفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع أيون الثايوسلفات في محلول مخفف من حامض وفق المعادلة : $H_2O_2 + 2S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + S_4O_6^{2-}$

والتفاعل لا يعتمد على تركيز أيون الهيدروجين في مدة من قديم الرقم الهيدروجيني (pH) من 4 إلى 6 . وأن

المعلومات التالية استحصلت في 25 درجة مئوية ورقم

هيدروجيني 5 :

التركيز الابتدائي $[S_2O_3^{2-}] = 0.0204 \text{ OM}$, $[H_2O_2] = 0.0368 \text{ M}$

الزمن (دقيقة)	16	36	43	52
$S_2O_3^{2-} \times 10^3$	10.30	5.18	4.16	3.13

احسب رتبة التفاعل ، وكذلك ثابت السرعة النوعي للتفاعل .

26- إنزيم معين فيه K_m تساوي $3.9 \times 10^{-5} \text{ M}$. درس هذا الإنزيم مع مادة متفاعلة بتركيز بدائي 0.035 M ووجد أن تركيز المادة الناتجة هو $6.2 \mu \text{ mol. dm}^{-3}$ وبعد مرور دقيقة واحدة من بدء التفاعل . احسب V_m وتركيز المادة الناتجة بعد مرور 4.5 دقيقة .

27- إنزيم فيه K_m تساوي $2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$, V_m تساوي $0.53 \mu \text{ mol. dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ احسب V_o في الحالات التالية إذا كان :

أ- المعوق المتنافس ، ب- المعوق عديم التنافس ، ج- المعوق غير المتنافس .

إذا علمت أن :

$$K_I = 1.7 \times 10^{-5} , [I] = 4.8 \times 10^{-4} \text{ M} , [S] = 3.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

28- إنزيم فركتوز ثنائي فوسفاتيز (Fructose Diphosphatase) (FDP)

(يعمل على تحلل مادة فركتوز ثنائي فوسفات إلى فركتوز 6 فوسفات مع

جلزنة فوسفات) يعوق بواسطة AMP وعند إجراء دراسة على هذا الإنزيم

في كبد الفئران تم الحصول على النتائج التالية:

تركيز AMP	$\mu \text{ mol. dm}^{-3}$	FDP	$\mu \text{ mol. dm}^{-3}$
4	6	10	20
4	6	10	40

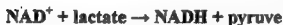
السرعة (Katal. Kg ⁻¹)					
0.150	0.125	0.101	0.076	0.059	0
0.083	0.071	0.056	0.043	0.034	8

أوجد ما تراه مناسبًا من المعلومات المتوفرة في الجدول .

29- درس تأثير مادة بايرفيت Pyruvate في التفاعل المحفز بواسطة إنزيم

لاكستيت النازع للهيدروجين Lactate Dehydrogenase وتم الحصول على

النتائج التالية طبقًا للتفاعل التالي :



علمًا أن تركيز NAD^+ كان ثابتًا (1.5 mmol dm^{-3})

لاكتيت (mmol. dm^{-3})		[بايرفيت] ($\mu \text{mol. dm}^{-3}$)	
10	3.0	2.0	1.5
السرعة ككل كلجم ⁻¹			
5.81	3.10	2.36	1.88
4.19	1.88	1.34	1.05
3.27	1.34	0.94	0.73
			80

ما نوع المعوق الملحوظ في هذا التفاعل ؟

30- درس التحلل لمادة N - Benzoyl - L - Arginine Ethyl Ester في

درجة 298K وفي دوال حامضية مختلفة (pH) وتم الحصول على النتائج

التالية :

9.0	8.5	8	7.5	7.0	6.5	6.0	5.5	5.0	4.5	4	pH
0.499	0.497	0.491	0.473	0.425	0.32	0.18	0.076	0.027	0.0087	0.0028	V_{∞}
(ككل كلجم ⁻¹)											

1- احسب pK_a للمجموعة المتأينة .

2- إذا علمت أن pK_a المجموعة نفسها ودرجة 308 K هي 6.08 . كم تبلغ

قيمة انتالبية تأين المجموعة ؟

31- بعد تحول 100 مليمول من المركب 2.1 ثنائي مول البروبان الحلقي بدرجة 453 مئوية من التفاعلات العكسية، وقد تم تتبع النسبة المئوية للمادة المتفاعلة (شكل 1) بمرور الزمن وحسب الجدول الآتي:

الزمن / ثانية	0	45	90	225	270	360	459	585	∞
% لشكل 100	100	89.2	81.1	62.2	85.2	50.7	43.5	39.9	30.0

احسب ثابت الاتزان ، وثوابت معدلات السرعة في كلا الاتجاهين .

32- افترض أن المادة X تتفكك إلى كل من المادتين A و B ويتفاعل متوازن . فإذا علمت أن ثوابت معدل السرعة هي :

$$k_A = 10^{15} e^{-30000/RT} \quad k_B = 10^{13} e^{-20000/RT}$$

(أ) ما هي درجة الحرارة التي تساوي فيه سرعة تكوين كل من الناتجين :

(ب) ما هي الدرجة الحرارية التي تكون فيها المادة A عشرة مرات أسرع من المادة B .

(ج) ما مقدار تركيز المادة B عندما يكون تركيز المادة A مساوياً 0.1 مول عند درجة 300 كلفن .

33- للتفاعل المتتالي الآتي، وعند استعمال تركيز ابتدائي قدره مول واحد من المادة A وبدرجة 500 كلفن .
 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$
 فإذا علمت أن :

$$k_1 = 10^{11} e^{-30000/RT} \quad k_2 = 10^{12} e^{-35000/RT}$$

(أ) احسب الزمن اللازم للحصول على أعلى تركيز للمادة B .

(ب) احسب تركيز المادة بعد مرور 10 دقائق على بدء التفاعل .

34- تمت دراسة تفاعل تفكك الإيثان :



وقد وجد أن التفاعل يتبع ميكانيكية التفاعلات المسلسلة :

1. $C_2H_6 \rightarrow 2.CH_3$
2. $CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$
3. $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$
4. $H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$
5. $H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6$

استخدم فرضية حالة الاطراد لإيجاد معادلة معدل السرعة لهذا التفاعل . وثبت أن هذا التفاعل من الرتبة الأولى إذا علمت أن :

$$(k_1 k_4 / k_3 k_5) \gg k_1 / 2k_3$$

كذلك أوجد علاقة لكل من معامل التردد وطاقة التنشيط بدلالة معاملات التردد وطاقات التنشيط في خطوات الميكانيكية المختلفة . احسب طول المسلسلة .
35- تمت دراسة تفكك الإيثان بوجود أكسيد النترية كعامل كابت . وقد وجد أن التفاعل يجري وفق الميكانيكية المسلسلة الآتية :

1. $C_2H_6 + NO \rightarrow C_2H_5 + HNO$
2. $C_2H_5 \rightarrow H + C_2H_4$
3. $H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H_2$
4. $H + NO \rightarrow HNO$
5. $HNO \rightarrow H + NO$
6. $C_2H_5 + HNO \rightarrow C_2H_6 + NO$

اثبت أن التفاعل من الرتبة الأولى وأن معادلة السرعة هي :

$$\frac{d [C_2H_4]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_2 k_3 k_5}{k_4 k_6} \right)^{1/2} [C_2H_6]$$

احسب طول المسلسلة أوجد علاقة لكل من معامل التردد وطاقة التنشيط .

36- عند دراسة تفكك الأيثر الميثيلي وجد أنه يجري وفق الميكانيكية الآتية:

1. $M + CH_3OCH_3 \rightarrow CH_3 + CH_3O + M$
2. $CH_3 + CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2OCH_3$
3. $CH_2OCH_3 \rightarrow CH_2O + CH_3$



حيث أن M يمثل جسم ثالث، وقد يكون جزيئة الأثير نفسها أثبت أن رتبة التفاعل هي $\frac{3}{2}$. أوجد صيغة لثابت معدل السرعة، معامل A ، طاقة التنشيط وطول السلسلة.

37- تكسب المادة $NOCl$ التفاعل السلسلي الحراري بين الهيدروجين والكلور بدرجة 300 مئوية، غير أن إضافة أكسيد النترك إلى خليط التفاعل (يوجد $NOCl$)، يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل المكبوت. ورسم العلاقة البيانية بين السرعة $\times \frac{[NOCl]}{[NO]}$ ضد $[H_2] \times [Cl_2]$ يعطي خطأ مستقيماً. هل يمكنك أن تثبت صحة ما جاء في أعلاه مستخدماً الميكانيكية الأتية :



وإذا كان ثابت الاتزان للخطوة الأولى معلوماً، كيف تتمكن من حساب ثابت معدل سرعة الخطوة الثانية، k_2 ؟

38- تم الحصول على المعلومات الأتية حين دراسة تفكك الجلوكوز بدرجة 140م . باستخدام تراكيز مختلفة من حامض الهيدروكلوريك كعامل مساعد . أحسب ثابت معدل السرعة التابع لـ H_3O^+ .

17.9	13.6	9.67	6.10	$10^4 \times k$ / دقيقة ⁻¹
3.94	2.95	1.97	1.08	$10^2 [H_3O^+] /$ مول سم ⁻³

39- عند دراسة حركية تفكك الكحول ثنائي الأميتون المحفز بالقاعدة بدرجة 25م

ثم الحصول على النتائج الآتية :

100	40	20	10	5	10^{-3} [OH] / مول نسـم ⁻¹
79.9	32.0	15.7	7.78	3.87	ثابت السرعة / ثا ⁻¹ 3.87

أحسب ثابت السرعة لأيون الهيدروكسيل .

40- تتغير السرعة الابتدائية للتحلل المائي للأدينوسين ثلاثي الفوسفات المحفز

بالمايوسين عند استخدام تركيز ثابت للإنزيم، بتغير التركيز . وحسب الجدول المدون في أدناه .

أحسب ثابت مايكليس وكذلك . r_{max}

0.189	0.174	0.154	0.114	0.080	r_0 / مايكرومول نسـم ⁻¹ ثا ⁻¹
0.25	0.1	0.05	0.02	0.01	[S ₀] / ملي مول نسـم ⁻¹

41- عند دراسة حركية أكسدة سكسينات الصوديوم لتكون فيوماترات الصوديوم

بوجود الإنزيم، تم الحصول على النتائج الآتية :

0.33	0.5	1.5	2.0	10.2	$10^{-3} \times$ [تركيز سكسينات الصوديوم / مول نسـم ⁻¹
0.50	0.62	0.79	0.99	1.17	السرعة الابتدائية / مايكرومول ثا ⁻¹

أحسب ثابت مايكليس، وأعلى سرعة يصلها التفاعل .

42- تزداد سرعة التحلل المائي للأسينال بوجود حامض الفورميك لكن السرعة لا

تتغير إطلاقاً عند إجراء التفاعل في محيط منظم ذو قوة أيونية ثابتة ويحتوي على

نسبة ثابتة من أيونات الفورمات وحامض الفورميك . فسر ذلك .

المصطلحات العلمية

المصطلحات العلمية

Kinetics	الحركيات
Initial State	الحالة الابتدائية
Final State	الحالة النهائية
Open System	نظام مفتوح
Closed System	نظام مغلق
Molecularity	الجزئية
Pseudo	كاذب
Trial Method	طريقة المحاولة
The Differential Method	الطريق التفاضلية
Initiation	البدء
Propagation	الانتشار
Termination	الانتهاء
Activated	منشط
Activated Complex	معقد منشط
Activation Energy	طاقة تنشيط
Adsorption	امتزاز
Physical – Adsorption	امتزاز طبيعي
Chemical – Adsorption	امتزاز كيميائي
Anti – Arrhenius	عكس أرهينوس
Arrhenius – Equation	معادلة أرهينوس

Catalysis	فعل مساعد ، حفز
Catalyst	عامل مساعد ، حفاز
Catalytic	فعل مساعد ، حفزي
Chain	سلسلة ، متسلسل
Branching Chain	سلسلة متشعبة
Chain Carrier	حامل سلسلة
Chain Length	طول السلسلة
Chain Reaction	تفاعل متسلسل
Chemisorption	امتزاز كيميائي
Close	مغلق
Collision	تصادم ، اصطدام
Collision Diameter	قطر تصادم
Collision Number	عدد تصادم
Collision Theory	نظرية تصادم
Contour Lines	خطوط الكفاف
Co – Ordinate	محور إحداثي
Degrees Freedom	درجات حرية
Dependence	اعتمادية
Desorption	إنتزاز
Diagram	مخطط
Differential	تفاضلي

Entropy Of Activation	انتروبي التنشيط
Enthalpy Of Activation	انثالبي التنشيط
Explosion	انفجار
Factor	عامل
Steric Factor	عامل إعاقة
Flash	وميض البريق
Flow System	منظومة جريان
Frequency Factor	عامل تردد
Half - Life	عمر النصف
Hydrolysis	تميو
Ignition	حرق
Ignition Temperature	درجة الحرق
Initiation	ابتداء
Chain Initiation	ابتداء السلسلة
Kinematics	علم الحركة المجردة
Mechanism	ميكانيكية
Molecular	جزيئ
Uni - Molecular	أحادي الجزيئة
Bi - Molecular	ثنائي الجزيئة
Ter - Molecular	ثلاثي الجزيئة
Order	رتبة

First – Order	رتبة أولى
Second – Order	رتبة ثانية
Third – Order	رتبة ثالثة
Pratition	تجزئة
Partition Function	دالة تجزئة
Translational Partition	دالة تجزئة انتقالية
Rotational Partition	دالة تجزئة دورانية
Vibrational Partition	دالة تجزئة اهتزازية
Physical Adsorption	امتزاز طبيعي
Pre – Exponential Factor	عامل سابق لمقدار رأسي
Quenching	إخماد
Rate	سرعة
Rate Constant	ثابت سرعة
Specific Rate	ثابت سرعة نوعي
Reaction	تفاعل
Catalytic Reaction	تفاعل محفز
Chain Reaction	تفاعل متسلسل
Competative Reaction	تفاعل متنافس
Complex Reaction	تفاعل معقد
Consecutive Reaction	تفاعل متعاقب
Coupled Reaction	تفاعل مزدوج

Parallel Reaction	تفاعل متوازي
Reverse Reaction	تفاعل عكسي
Reversible Reaction	تفاعل عكوس
Reactor	مفاعل
Rotation	دوران
Rotation Angle	زاوية دوران
Rotational	دوراني

الملاحق

جدول (1)

النظام العالمي للوحدات SI الرئيسية

الرمز	الوحدة	الكمية الفيزيائية
Cs	متر	الطول
م (m)	كيلو جرام	الكتلة
ث (Kg)	ثانية	الزمن
أمبير (A)	أمبير	التيار الكهربائي
ك (K)	كولفن	درجة الحرارة الديناميكية الحرارية
مول (mol)	مول	كمية المادة
شمعة (cd)	شمعة	الكثافة الضوئية

جدول (2)

" الوحدات المشتقة الشائعة "

الكمية الفيزيائية	الوحدة	الرمز	التعريف
التردد	هيرتز	Hz	s^{-1}
الطاقة	جول	J	$kg\ m^2\ s^{-2}$
القوة	نيوتن	N	$J\ m^{-1}$
الضغط	باكسال	Pa	$N\ m^{-2}$
القدرة الكهربائية	واط	W	$J\ s^{-1}$
الشحنة الكهربائية	كولوم	C	A s
فرق الجهد الكهربائي	فولت	V	$J\ A^{-1}\ s^{-1}$
المقاومة الكهربائية	أوم	Ω	VA^{-1}
السعة الكهربائية	فارادي	F	$As\ V^{-1}$
الدفق المغناطيسي	ويبر	Wb	Vs
التحريض (التأثير)	هنري	H	$Vs\ A^{-1}$
كثافة الدفق المغناطيسي	تيسلا	T	$Vs\ m^{-2}$

جدول (3) ' البادئات Prefixes '

البادئة	الرمز	أضرب في
أتو	Atto	a
فيمبتو	Fempto	f
بيكو	Pico	p
نانو	Nano	n
ميكرو	Micro	μ
ميلي	Milli	m
سنتي	Centi	c
ديسي	Deci	d
ديكا	Deka	da
هيكτο	Hecto	h
كيلو	Kilo	k
ميجا	Mega	M
جيجا	Giga	G
تيرا	Tera	T
بيتا	Peta	P
إكسا	exa	E

جدول (4) " الثوابت الفيزيائية الكيميائية "

$e = 1.60210 \times 10^{-19}$ $= 4.80298 \times 10^{-10}$	كولوم وحدات الكتروستاتيكية	الشحنة الالكترونية
$h = 6.6262 \times 10^{-34}$ $= 6.6262 \times 10^{-27}$	جول ثانية إرج ثانية	ثابت بلانك
$c = 2.997925 \times 10^8$	متر / ثانية	سرعة الضوء
$R = 1.09737312 \times 10^5$	سم ⁻¹	ثابت ريد بيرج
$K = 1.38062 \times 10^{-23}$	جول / كلفن	ثابت بولتز مان
$R = 8.3143$ $= 1.9872$ $= 8.2053 \times 10^{-2}$	جول / كلفن مول مسعر / كلفن جول لتر ضغط جوي / كلفن مول	ثابت الغاز
$NA = 6.022169 \times 10^{23}$	مول ⁻¹	عدد الفوجاورو
$F = 9.648670 \times 10^4$	كولوم / مول	ثابت فارادي
$m_e = 9.109558 \times 10^{-28}$	جم	الكتلة الالكترونية الساكنة
$m_p = 1.672614 \times 10^{-24}$	جم	كتلة البروتون
$a_0 = 52.917715$ $= 0.52917715$	بيكمتر الانجستروم	نصف قطر بوهر
$\mu_B = 9.274096 \times 10^{-24}$ $= 9.274096 \times 10^{-21}$	أمبير . م ² إرج / جاوس	ماجنتون بوهر
$= 8.54185 \times 10^{12}$	كولوم ² / متر جول	بساحية الفراغ
$\pi = 3.1415926536$		باي
$\lambda = 2.71828$		قاعدة اللوغاريتم الطبيعي

جدول (5) ' معاملات التحويل '

أضرب	في	لتحصل
<u>الطول :</u>		
سم	10^8	انجستروم
سم	10^7	نانومتر
سم	10^{10}	ميكرومتر
انجستروم A_0	100	ميكرومتر
<u>الطاقة :</u>		
كيلو سعر / مول	4.184	كيلو جول / مول
الالكترون فولت ev	96.49	كيلو جول / مول
ارج	10^{-7}	جول
مكوس الطول الموجي (cm^{-1})	1.1962×10^{-2}	كيلو جول / مول
كيلو جول / مول $KJ mol^{-1}$	83.59	cm^{-1}
الالكترون فولت ev	23.06	كيلو سعر / مول
<u>اللزوجة القطبية :</u>		
ديباي	3.336×10^{-30}	كولوم . متر
كولوم . متر	0.300×10^{30}	ديباي
<u>الضغط :</u>		
الضغط الجوي	1.013×10^5	باكسال
مم زئبق (تود)	133.3	باكسال
باكسال	9.869×10^{-6}	ضغط جوي
باكسال	7.501×10^{-3}	مم . زئبق (تود)

المراجع

المراجع

- 1- " الكيمياء الحركية والكهربية " أ.د. محمد مجدي عبد الله واصل - دار النشر للجامعات - مصر - 2003 .
- 2- " الكيمياء الفيزيائية الحركية " د. محسن البيروماني - جامعة بغداد 1984 .
- 3- " الكيمياء الفيزيائية " جوردن باور - الدار الدولية للنشر والتوزيع دار ماكجروهيل للنشر 1995 .
- 4- " الكيمياء الفيزيائية " أ.د. أحمد محمد عزام - الدار الدولية للنشر والتوزيع 1991 .
- 5- " الكيمياء الفيزيائية - مبادئ سرعة التفاعلات الكيميائية " أ.د. علي عبد الحسين سعد - جامعة البصرة 1980 .
- 6- " أسس الكيمياء الفيزيائية " أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع مصر 2004 .
- 7- " الدائناميك الكيميائي والكيمياء الضوئية " د. جلال محمد صالح - جامعة بغداد 1982 .
- 8- " ميكانيكا الكم في الكيمياء " د. طارق عبد القاسم - جامعة البصرة 1983 .
- 9- " مبادئ الكيمياء العامة " أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - مصر 2004 .
- 10- " كيمياء الكم 1 ، 2 " أ.د. رفعت حسن هلال، أ.د. سعد الله قاري عبيد الله عزيز - مركز النشر العلمي - جامعة الملك عبد العزيز - جدة ، 2000 .

- 11- " الحركيات الكيميائية الهندسية 1 ، 2 " ج.م. سميت - ترجمة د. محمد مهدي محمد فريد - جامعة البصرة 1984 .
- 12- " أمثلة وأسئلة في الكيمياء الفيزيائية " أ.د. محمد مجدي واصل - مجموعة النيل العربية - مصر 2006 .
- 13- " أسس الكيمياء الفيزيائية " أ.د. محمد مجدي واصل مجموعة النيل العربية - مصر - 2006 .
- 14- " كيمياء الحفز والمطروح " أ.د. محمد مجدي واصل دار النشر للجامعات - مصر - 2004 .
- 15- " أسس الكيمياء الصناعية " أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - مصر 2005 .
- 16- " كيمياء البوليمرات " أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - مصر 2005 .
- 17- " الديناميكا الحرارية والإتزان الصلبي " أ.د. محمد فكري الهادي دار الفجر للنشر والتوزيع - مصر - 2002 .
- 18- " الحركية الكيميائية وميكانيكية التفاعلات " أ.د. حسن أحمد شحاته دار الفجر للنشر والتوزيع - مصر - 2002 .
- 19- K.L. Laidler " Chemical Kinetics " McGraw - Hill Book Co . New York , 1980 .
- 20- E - A . Moelwyn " Kinetics of Reactions in Solution " Oxford university Press , 1996 .
- 21- A . A . Frost and R.G. Pearson " Kinetics and Mechanism " John Wiley , New York 2001 .

- 22- C . N . Hinshelwood " The Kinetics of the Chemical Change
" Oxford university Press . 2001 .
- 23- S . W . Benson " Thermochemical Kinetics " John Wiley ,
New York 1998 .

المحتويات

بسم الله الرحمن الرحيم

المحتويات

الصفحة	الموضوع
	الإهداء
	المقدمة
15	الباب الأول : مقدمة الحركية الكيميائية
23	الباب الثاني : قياس سرعة التفاعلات
24	الطرق الكيميائية
24	الطرق الفيزيائية
27	تكامل قوانين السرعة
29	تفاعلات الرتبة الأولى
34	تفاعلات الرتبة الثانية
39	تفاعلات الرتبة الثالثة
40	1- لتفاعل الرتبة الثالثة من نوع $aA \rightarrow \text{Products}$
41	2- لتفاعل الرتبة الثالثة من نوع $aA + bB \rightarrow \text{Products}$
41	3- لتفاعل الرتبة الثالثة من نوع $aA + bB + cC \rightarrow \text{Products}$
41	تفاعلات الرتبة صفر
51	الباب الثالث : تعيين رتبة التفاعل
51	أولاً: طريقة عمر النصف
53	ثانياً: طريقة مخطط (أو بياني) بول
54	ثالثاً: طريقة المحاولة

55	رابعاً: طريقة السرعة البدائية
57	خامساً: طريقة الفصل
65	الباب الرابع : التفاعلات المعقدة
65	أولاً: التفاعلات العكسية
69	ثانياً: التفاعلات المتعاقبة
71	ثالثاً: التفاعلات المتوازنة
74	التراخي (أو الاسترخاء) الكيميائي
79	جزئية التفاعل
85	الباب الخامس : ميكانيكية التفاعل
85	أولاً: طريقة الخطوة المحددة للسرعة
88	ثانياً: طريقة الحالة المستقرة
90	القاعدة الأولى
91	القاعدة الثانية
93	القاعدة الثالثة
94	القاعدة الرابعة
94	القاعدة الخامسة
95	القاعدة السادسة
99	الباب السادس : التفاعلات المتسلسلة
105	سلامل الجذور الحرة
117	الباب السابع : تأثير درجة الحرارة في سرع التفاعلات
129	الباب الثامن : نظريات سرع التفاعل
129	نظرية التصادم

136	نظرية المعقد المنشط
145	العلاقة بين نظريتي المعقد المنشط والتصادم
147	الصياغة الترموديناميكية لنظرية المعقد المنشط
150	التفاعلات الأحادية الجزيء
156	التفاعلات في المحاليل
156	تأثير المذيب على ثوابت السرعة
157	تأثير القفص المذيب
158	تفاعلات الانتشار السائد
162	(أ) التفاعلات الكيميائية السائدة
163	(ب) تفاعلات الانتشار السائد
163	(ج) تفاعل المزيج السائد
163	نظرية المعقد المنشط للتفاعلات (في محلول) الكيميائية السائدة
173	الباب التاسع : حركية التفاعلات الإنزيمية
173	مقدمة
174	المعادلات الأساسية لحركية التفاعلات الإنزيمية
174	حركية ميخائيل - منتن
176	تقريب الحالة المستقرة
179	دراسة حول إنزيم Chymotrypsin - α
182	تأثير الدالة الحامضية في حركة التفاعلات الإنزيمية
184	تأثير الحرارة في التفاعلات الإنزيمية
189	الباب العاشر : حركية التفاعلات الحفزية والأيونية
189	أولاً: التفاعلات المحفزة
191	أقسام التفاعلات المحفزة

191	1- التفاعلات المحفزة المتجانسة
191	2- التفاعلات المحفزة غير المتجانسة
192	أولاً : التفاعلات المحفزة المتجانسة
192	أ- تفاعلات الطور الغازي
192	ب- تفاعلات الطور السائل
193	أولاً: الحفز النوعي للحامض - قاعدة
195	ثانياً: الحفز العام للحامض - قاعدة
196	ثانياً: التفاعلات المحفزة غير المتجانسة
198	ثالثاً: التفاعلات الإنزيمية المحفزة
203	ثانياً: التفاعلات الأيونية
204	العوامل المؤثرة على معدل سرعة التفاعل الأيوني
204	أولاً: طبيعة المذيب المستخدم في التفاعل
207	ثانياً: طبيعة الأيونات المشاركة في التفاعل
208	ثالثاً: تأثير القوة الأيونية للوسط الذي يتم فيه التفاعل
215	الباب الحادي عشر: أمثلة وأسئلة عامة
243	المصطلحات العلمية
251	الملاحق
259	المراجع
265	المحتويات

تم بحمد الله وعونه



دار طيبة

للشـر والتوزيع والتجهيزات العلمية

Bibliotheca Alexandrina



0624884